



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV PROCESNÍHO A EKOLOGICKÉHO  
INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF PROCESS AND ENVIRONMENTAL  
ENGINEERING

# SOUČASNÉ TRENDY SNIŽOVÁNÍ NO<sub>x</sub> V SOUVISLOSTI S PŘIPRAVOVANOU LEGISLATIVOU

CURRENT TRENDS OF REDUCTION NO<sub>x</sub>  
IN THE CONTEXT WITH PREPARED LEGISLATION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

PAVEL RŮŽIČKA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

BRNO 2013

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav procesního a ekologického inženýrství

Akademický rok: 2012/13

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

student(ka): Pavel Růžička

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Strojní inženýrství (2301R016)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

**Současné trendy snižování NOx v souvislosti s připravovanou legislativou**

v anglickém jazyce:

**Current trends of reduction NOx in the context with the prepared legislation**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Při termickém zpracování odpadů a fosilních paliv vznikají oxidy dusíku, které způsobují závažné enviromentální problémy. Ke zneškodňování vzniklých NOx existuje mnoho metod. Tyto metody se především liší účinností odstranění a tedy vhodností jejich použití k dodržení platného emisního limitu. V současné době se připravuje nová legislativa upravující emisní limity polutantů pro stacionární zdroje.

Cíle bakalářské práce:

- 1) Mechanismy vzniku NOx při spalování.
- 2) Souhrn připravovaných emisních limitů NOx a jejich porovnání se současnými platnými emisními limity pro stacionární zdroje.
- 3) Přehled metod pro snižování NOx ze spalin a odpadních plynů.
- 4) Podrobný popis metod SNCR a SCR NOx. Zhodnocení vhodnosti použití v různých odvětvích průmyslu.

Seznam odborné literatury:

- 1) PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; MALONEY, J.O. (eds.). Perry's chemical engineers' handbook. 7th ed. New York : McGraw-Hill, 1997. ISBN 0-07-049841-5.
- 2) Zákon č. 201 ze dne 2. května 2012 o ochraně ovzduší. In: Sbírka zákonů České republiky. 2012, částka 69, s. 2786-2848. ISSN 1211-1244. Dostupný také z: <http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/>
- 3) Heck R. and Farrauto R.: Catalytic air pollution control: Commercial Technology. 2nd edition. New York, 2002. 391 p. ISBN 0-471-43624-0.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. David Jecha, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2012/13.

V Brně, dne 6.1.2013

prof. Ing. Petr Stehlík, CSc.  
Ředitel ústavu



prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.  
Děkan



## **Abstrakt**

Tato bakalářská práce se zabývá způsoby vzniku a metodami redukce oxidů dusíku ve spalínách v kontextu české a evropské legislativy. Porovnává nový zákon o ochraně ovzduší se zákonem předchozím a nastiňuje účinek nových emisních limitů na stacionární zdroje znečišťujících látek. V přehledu NOx jsou stručně popsány všechny složky této skupiny látek, se zvláštním důrazem na NO a NO<sub>2</sub>, což mimo jiné zahrnuje i jejich dopad na životní prostředí a zdraví člověka. V následující části se práce zaměřuje na primární a sekundární opatření redukce NOx spolu s faktory ovlivňujícími jejich využití. Poslední kapitola je věnovaná metodám nekatalytické a katalytické selektivní redukce a možnostech jejich zařazení do průmyslu.

## **Abstract**

This bachelor's thesis deals with processes of generating and methods of abating nitrogen oxides contained in flue gases in the context of Czech and European legislation. It compares the new environmental act with its predecessor and sketches the pull of the new emission limits on stationary sources of air pollution. With particular focus on NO and NO<sub>2</sub>, the summary of NOx compounds hands a brief review of every individual one, which amongst other matters includes their impact on public and environmental health. In the next part the paper aims at primary and secondary measures of NOx reduction together with factors influencing their utilization. Last chapter inquires into methods of selective catalytic and non-catalytic reduction and means of their engagement in industry.

## **Klíčová slova**

Oxidy dusíku, legislativa ochrany ovzduší, emisní limity, selektivní redukce

## **Key words**

Nitrogen oxides, environmental legislation, emission limits, selective reduction

**Bibliografická citace mé práce:**

RŮŽIČKA, P. *Současné trendy snižování NOx v souvislosti s připravovanou legislativou*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 56 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. David Jecha, Ph.D..

### **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Současné trendy snižování NOx v souvislosti s připravovanou legislativou vypracoval samostatně pod vedením Ing. Davida Jecha, Ph.D. s využitím parametrů uvedených v přehledu literatury.

V Brně dne 23. května 2012

Podpis:.....

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval Ing. Filipu Jedličkovi za jeho rady a připomínky k tomuto textu, dále za jeho ochotu a trpělivost v průběhu jeho vzniku. Rád bych také poděkoval své rodině za jejich podporu během studia, zvláště pak bratru Honzovi, který mě inspiruje.



## Obsah

<b>Obsah .....</b>	<b>- 7 -</b>
<b>Seznam symbolů a zkratk .....</b>	<b>- 9 -</b>
<b>1 Úvod .....</b>	<b>- 10 -</b>
<b>2 Oxidy dusíku .....</b>	<b>- 11 -</b>
2.1 Vlastnosti oxidů dusíku .....	- 11 -
2.2 Dopady na životní prostředí .....	- 12 -
2.3 Dopady na zdraví člověka .....	- 14 -
<b>3 Vznik NO<sub>x</sub> .....</b>	<b>- 15 -</b>
3.1 Mechanismy vzniku NO při spalování .....	- 15 -
3.1.1 Palivový NO .....	- 16 -
3.1.2 Termický NO .....	- 18 -
3.1.3 Promptní NO .....	- 20 -
3.2 Faktory ovlivňující tvorbu NO .....	- 20 -
3.3 Tvorba NO <sub>2</sub> .....	- 21 -
<b>4 Legislativa Ochrany ovzduší .....</b>	<b>- 22 -</b>
4.1 Vývoj legislativy ochrany ovzduší .....	- 22 -
4.2 Původní zákon 86/2002 Sb. ....	- 22 -
4.2.1 Rozdělení zdrojů znečišťujících látek .....	- 22 -
4.2.2 Emisní limity zákona 86/2002 Sb. ....	- 23 -
4.2.2.1 Zvláště velké zdroje znečišťujících látek .....	- 23 -
4.2.2.2 Velké a střední zdroje znečišťujících látek .....	- 24 -
4.2.2.3 Malé zdroje znečišťujících látek .....	- 24 -
4.3 Zákon 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší .....	- 24 -
4.3.1 Změny oproti předešlému zákonu .....	- 24 -
4.3.1.1 Zrušení kategorizace zdrojů znečišťování ovzduší .....	- 24 -
4.3.1.2 Kompenzační opatření .....	- 25 -
4.3.1.3 Nízkoemisní zóny .....	- 25 -
4.3.1.4 Nové emisní parametry a kontrola kotlů pro domácnosti .....	- 25 -
4.3.1.5 Poplatky za znečišťování ovzduší .....	- 25 -
4.3.1.6 Základní povinnosti v měření emisí .....	- 26 -
4.3.1.7 Programy zlepšování kvality ovzduší .....	- 26 -
4.3.2 Emisní limity zákona 201/2012 Sb. ....	- 26 -
4.3.2.1 Obecné limity NO <sub>x</sub> .....	- 26 -
4.3.2.2 Specifické limity NO <sub>x</sub> .....	- 27 -
4.4 Porovnání emisních limitů NO <sub>x</sub> stávajícího a předchozího zákona .....	- 30 -
<b>5 Metody snižování NO<sub>x</sub> .....</b>	<b>- 32 -</b>
5.1 Primární opatření .....	- 32 -
5.1.1 Vícetupňové spalování .....	- 32 -
5.1.2 Recirkulace spalin .....	- 35 -
5.1.3 Metody na principu předehtřívání vzduchu .....	- 37 -
5.1.4 Požadavky při zavádění primárních opatření .....	- 37 -
5.2 Sekundární opatření .....	- 38 -

<b>6 Selektivní redukce .....</b>	<b>- 39 -</b>
6.1 Selektivní nekatalytická redukce (SNCR) .....	- 40 -
6.1.1 Role teploty u SNCR .....	- 40 -
6.1.2 Další faktory ovlivňující SNCR .....	- 41 -
6.1.3 Použití SNCR .....	- 42 -
6.2 Selektivní katalytická redukce (SCR) .....	- 43 -
6.2.1 Katalyzátory v procesu SCR .....	- 43 -
6.2.1.1 Katalyzátory na bázi oxidu titaničitého .....	- 44 -
6.2.1.2 Zeolitové katalyzátory .....	- 44 -
6.2.2 Faktory ovlivňující SCR .....	- 45 -
6.2.2.1 Způsoby aplikace katalyzátoru .....	- 46 -
6.2.2.2 Vliv oxidu siřičitého .....	- 46 -
6.2.3 Použití SCR .....	- 46 -
6.2.4 Katalytická filtrace .....	- 46 -
6.3 Využití v průmyslu .....	- 47 -
6.3.1 Primární opatření v průmyslu .....	- 47 -
6.3.2 Sekundární opatření v průmyslu .....	- 47 -
6.3.2.1 Energetika .....	- 48 -
6.3.2.2 Výroba cementu .....	- 48 -
6.3.2.3 Automobilový průmysl .....	- 49 -
<b>7 Závěr .....</b>	<b>- 50 -</b>
<b>Seznam použité literatury .....</b>	<b>- 51 -</b>

## Seznam symbolů a zkratek

Symbol	Význam	Jednotka
C	koncentrace	%
C <sub>MAX</sub>	koncentrace při 100% konverzi palivového dusíku	%
CO <sub>ref</sub>	limitní hodnota CO	mg.mN-3
C <sup>R</sup>	rovnovážná koncentrace	%
H	horizontální rozměr ohniště	m
k	rychlostní konstanta	m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub>	konstanty	-
R	molární poměr	-
t	doba trvání reakčních podmínek	s
T <sub>MAX</sub>	maximální teplota v zóně hoření	K
τ <sub>R</sub>	doba dosažení rovnovážného stavu	s
V	vertikální rozměr ohniště	m
x/b	poměr vzdálenosti od plamene	-
α	součinitel přebytku vzduchu	-
ν	konverzní poměr	%

Zkratka	Význam
CZT	centrální zdroje tepla
ČR	Česká republika
DeNOX	typ SNCR
EU	Evropská unie
FLOX	bezplamenná oxidace
HiTAC	spalování s vysoce předeřhřátým vzduchem
K4, K5, K9	typy kotlů
NO <sub>x</sub> OUR	typ SNCR
OFA	vzduchové trysky nad hořáky
RAORENO	typ SNCR
ROFA	rotující vzduch pomocí asymetrických trysek
Sb.	sbírky
SCR	katalytická selektivní redukce
SNCR	nekatalytická selektivní redukce
USA	Spojené státy americké
VDS	veřejné distribuční sítě
VOC	těkavé organické látky
WHO	Světová zdravotnická organizace

## 1 Úvod

Ochrana životního prostředí je v současné době jedním z nejdiskutovanějších témat na světové vědecké, ekonomické i politické scéně. Otázka ekologie dnes bývá běžně spojována se stále dalšími aspekty lidské činnosti a tento trend se projevuje tím více, čím je společnost vyspělejší. Z důvodu efektu zkracování světových informačních a komunikačních vzdáleností si tak lidé uvědomují provázanost prostředí, ve kterém žijí, a jakou měrou ho ovlivňují. Nejvýrazněji je tento jev možné pozorovat právě na kvalitě ovzduší, které je zjevným příkladem globálního dopadu průmyslu a dopravy zejména vyspělých států. Jednotlivé podíly států na tomto znečištění se však výrazně liší. Z toho důvodu existuje snaha nadnárodních organizací zavádět emisní limity s co nejširším polem působnosti, s cílem snížit produkci znečišťujících látek států, jako jsou např. USA nebo Čína, jejichž národní programy ochrany životního prostředí nejsou na srovnatelné úrovni (obrázek 1).



*Obr. 1: Čína je největší světový producent skleníkových plynů [1].*

Tato práce se zabývá problematikou oxidů dusíku (NOx) a jejich role při znečišťování ovzduší. Důležitou součástí této otázky jsou způsoby vzniku NOx vlivem člověka, stejně jako metody minimalizace jejich produkce. Tato opatření jsou nyní velice aktuální, protože Parlament České republiky schválil v uplynulém roce nový zákon o ochraně životního prostředí, který je založen na environmentální legislativě EU a jehož součástí jsou i značně zpřísněné emisní limity oxidů dusíku. Tento text proto také hodnotí, jakým způsobem by se v českém průmyslu dala jednotlivá opatření v kontextu s těmito limity využít.

## 2 Oxidy dusíku

Jedná se o objemnou skupinu látek, které jsou tvořeny dusíkem valence N<sup>+1</sup> až N<sup>+5</sup>. Nejvýznamějšími z nich jsou ty, které mají negativní ekologický dopad prostřednictvím znečišťování ovzduší. Nejběžněji se mezi ně vzestupně podle molekulové hmotnosti řadí NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [2]. Jejich přehled je v tabulce 1.

### 2.1 Vlastnosti oxidů dusíku

Z této skupiny se nejčastěji vyskytují oxid dusnatý (NO), který má charakter bezbarvého plynu bez zápachu, a oxid dusičitý (NO<sub>2</sub>) v podobě červeno hnědého plynu štiplavého zápachu. Jejich rozšíření je dáno poměrnou atmosféricou stabilitou. Tyto dva plyny jsou nejvíce nebezpečné z hlediska narušení životního prostředí a jsou souhrnně označovány NO<sub>x</sub>. Jsou-li látky uváděny pod tímto pojmem, pak se obvykle jejich koncentrace vyjadřuje v přepočtu na oxid dusičitý NO<sub>2</sub>. Ostatní oxidy dusíku se vyskytují v přírodě v minimálním množství a jejich dopad je v porovnání s nimi daleko menší. Oba nejvýznamnější zástupci mají hustotu srovnatelnou se vzduchem [3].

Tabulka 1: Přehled oxidů dusíku a jejich vlastností [2].

Oxid dusíku	Název	Charakteristika	Toxický	R-věty	S-věty
NO	Oxid dusnatý	Za normálních podmínek bezbarvý, nepáchnoucí plyn, za přítomnosti vlhkosti leptající	Ano, nebezpečí vnitřního udušení	R8, R23, R24, R25, R34, R44	S9, S17, S23, S26, S28, S36/37/39, S45
N <sub>2</sub> O	Oxid dusný	Za laboratorních podmínek bezbarvý, nehořlavý plyn	Pouze při dlouhodobém vdechování, hrozí zástava srdce	R8	S9, S17, S38
NO <sub>2</sub>	Oxid dusičitý	V plynném stavu červenohnědý, agresivní, jedovatý plyn, v kapalném stavu žlutohnědá látka, tuhne na bezbarvé krystaly	Má za následek kyselé deště	R26, R34	S1/2, S9, S26, S28, S36/37/39, S45
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxid dusitý	Stabilní pouze v kapalném a pevném stavu, v plynném stavu je namodralý, v kapalném tmavě modrý	Ano	R26, R34	S1/2, S9, S26, S28, S36/37/39, S45
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Oxid dusičitý	Dimer NO <sub>2</sub> , získává se stlačením a ochlazením, nevyskytuje se v ovzduší	Stejně nebezpečný jako NO <sub>2</sub>	R26, R34	S1/2, S9, S26, S28, S36/37/39, S45
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Oxid dusičný	Bezbarvá krystalická látka, při teplotě 30° sublimuje	Nenalezeno		

Poznámka:

R-věty: slouží pro klasifikaci látek, označují rizikovost látky, např.:

R26 - Vysoce toxický při vdechování

R34 - Způsobuje poleptání

S-věty: slouží pro klasifikaci látek, označují způsob ochrany proti rizikovým látkám, např.:

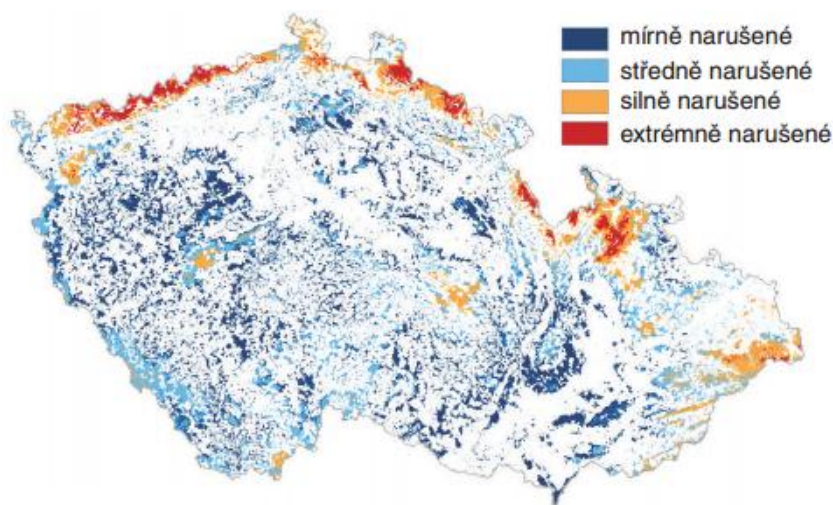
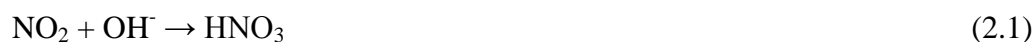
S9 - Uchovávejte na dobře větraném místě

S36/37/39 - Používejte vhodný ochranný oděv, ochranné rukavice a brýle nebo obličejový štít

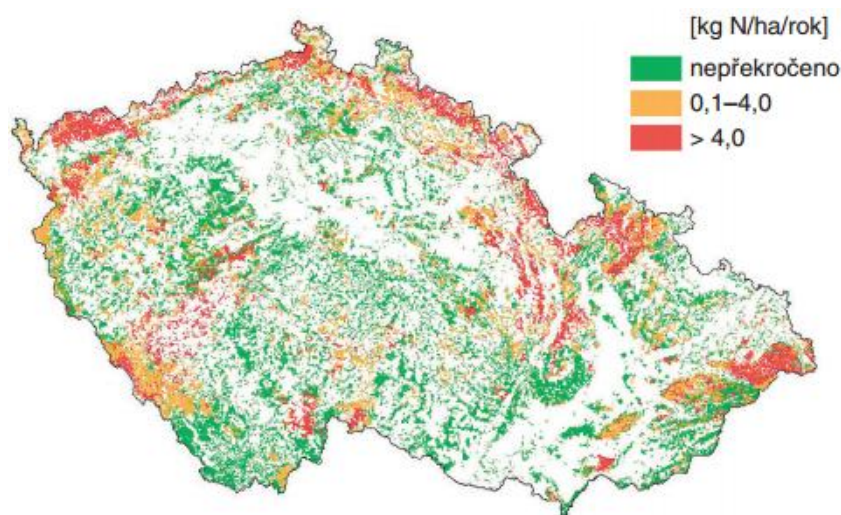
## 2.2 Dopady na životní prostředí

Samotný dusík je biogenní prvek a je tedy v určitém množství nezbytný pro růst rostlin. Z tohoto důvodu je využíván v zemědělství v podobě hnojiv. Oxidy dusíku jako NO a NO<sub>2</sub> ve vyšších koncentracích na druhou stranu rostlinám škodí a mohou zmenšit jejich odolnost vůči negativním vlivům okolí jako jsou plísňe nebo mráz. Vlivem nadměrné koncentrace oxidů dusíku v půdách či vodách dochází k eutrofizaci prostředí. Díky tomu mohou vymírat určité vodní organismy, nebo v zasažených biotopech ustupovat vzácné rostlinné druhy na úkor agresivnějších druhů s vyššími nároky na zásobení dusíkem. Dopad NO<sub>x</sub> na prostředí je znázorněn na obrázku 2 a obrázku 3.

Oxidy dusíku se dále společně s oxidy síry podílí na vzniku takzvaných kyselých dešťů. Vlivem reakce NO<sub>x</sub> s vodou v atmosféře dochází postupně ke vzniku slabé kyseliny dusičné, výsledné srážky mají pH 3-4. Kyselina dusičná navíc reaguje s prachovými částicemi, oxidy hořčíku a vápníku a amoniakem, díky čemuž vznikají pevné částice, které jsou odstraňovány z atmosféry vlivem srážkové činnosti a sedimentace. Vznik kyseliny dusičné je vyjádřen rovnicí:

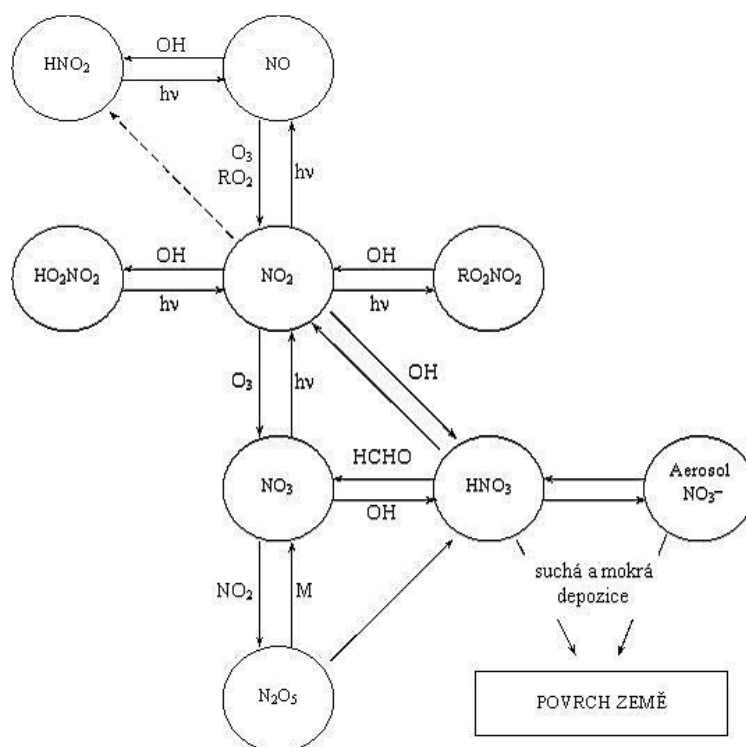


Obr. 2: Simulace ohrožení lesních půd acidifikací a nutriční degradací [4].



Obr. 3: Simulace překročení kritické zátěže dusíku [4].

Společně s kyslíkem a těkavými organickými látkami (VOC) vytváří oxid dusičitý ( $\text{NO}_2$ ) za působení intenzivního slunečního záření přízemní ozón. Směs látek obsahující ozón a takzvané fotooxidanty označujeme termínem fotochemický smog. Poprvé byl popsán v Los Angeles a bývá tedy pojmenován také jako losangeleský smog. Přízemní ozón je na rozdíl od troposférického ozónu nežádoucí, jedná se totiž o silně dráždivou látku. Dále je nepříznivý zejména pro rostliny a snižuje jejich schopnost absorbovat oxid uhličitý, což zvyšuje jeho koncentraci v atmosféře [5]. Interakce NOx v atmosféře jsou znázorněny v obrázku 4.



Obr. 4: Chemické přeměny oxidů dusíku v atmosféře [6].

Přízemní ozón a oxid dusný ( $\text{N}_2\text{O}$ ) jsou dvěma z řady skleníkových plynů. Ty jsou přirozenou součástí atmosféry a udržují teplotu na Zemi. Absorbují totiž infračervené záření ze zemského

povrchu, které by jinak unikalo do vesmíru. Zvyšující se koncentrace těchto látek vlivem lidské produkce ovšem vede ke globální změně klimatu. Jde o takzvaný skleníkový efekt, který má za následek globální oteplování planety [5].

## **2.3 Dopady na zdraví člověka**

Nejvýznamnějším plynem z hlediska dopadu na lidské zdraví ze skupiny oxidů dusíku je oxid dusičitý (NO<sub>2</sub>). Snadno totiž proniká do plic, kde je asi ze 60% pohlcen v krvi. Působí zejména v dolních cestách dýchacích, kam snadno proniká díky malé rozpustnosti ve vodě. Váže se na krevní barvivo a zhoršuje přenos kyslíku z plic do tkání.

Ve vysokých koncentracích představují oxidy dusíku závažné zdravotní riziko a mohou způsobit i smrt. V takových koncentracích se s nimi ovšem v přírodě nesetkáme. Světová zdravotnická organizace (WHO) stanovila průměrnou hodinovou koncentraci 200 µg.m<sup>-3</sup> jako nejnižší množství, které může způsobit zdravotní potíže. K překročení těchto limitů dochází v České republice ojediněle na dopravně zatížených lokalitách [7]. Při nízkých koncentracích nebo krátkodobém vdechování oxidů dusíku o vysokých koncentracích nemají tyto plyny výrazný zdravotní dopad na člověka. Při dlouhodobějším kontaktu nastávají potíže zejména u dětí a to formou dráždění dýchacích cest a vyšším rizikem výskytu respiračních onemocnění a alergií.

Krátkodobý dopad fotochemického smogu je snadno pozorovatelný. Projevuje se zejména dýchacími potížemi, pálením očí, malátností nebo snížením obranyschopnosti organismu. Z dlouhodobého hlediska je projev fotochemického smogu na lidské zdraví předmětem zkoumání. Předpokládá se komplexní účinek na fungování organismu jehož projevem je zvýšená mortalita a hospitalizace během smogových událostí.

Oxid dusnatý (NO) přijímaný do těla ve správné formě působí blahodárně na krevní oběh a regeneraci svalové tkáně. Od devadesátých let bývá hojně využíván sportovci jako doplněk stravy. Oxid dusný (N<sub>2</sub>O) je známý také pod označením rajskej plyn a používá se v anesteziologii.



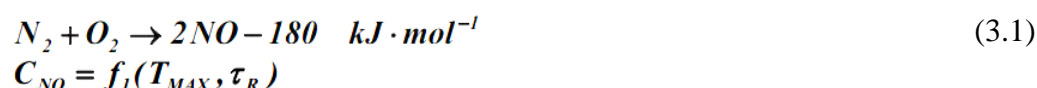
### 3 Vznik NOx

Většinu procesů spalování doprovází vznik oxidů dusíku společně s dalšími znečišťujícími látkami. Oxidy dusíku se vytvářejí oxidací dusíku obsaženého v palivech vzdušným kyslíkem, při vyšších teplotách se NOx tvoří přímo ze součástí vzduchu. Obsah jednotlivých složek NOx ve spalínách připadá asi z 90-95% na oxid dusnatý (NO) a z 5-10% na oxid dusičitý (NO<sub>2</sub>). Zbylé oxidy dusíku jsou ve spalínách přítomny jen z malé části a většinou vznikají reakcemi mezi NO a NO<sub>2</sub> [8]. Krátce po vzniku spalín je tedy obsah NO nejvyšší a z něj se dále v průběhu procesu chlazení vytvářejí vlivem oxidace další složky NOx a následně smog.

Podíl lidské činnosti na neúčelném vzniku oxidů dusíku je značný a mimo procesů spalování se jedná také o hnojení dusíkatými hnojivy a vysazování rostlin, které mají výrazný příspěvek k množství oxidů dusíku v atmosféře. Z malé části vznikají NOx vlivem přírodních dějů například bouřek.

#### 3.1 Mechanismy vzniku NO při spalování

Procesy vzniku NO mají vysokou energetickou bariéru, jsou tedy výrazně závislé na teplotě [9]. To je vyjádřeno v rovnici:



Rychlost reakce:

$$\frac{dC_{NO}}{d\tau} = K_1 \cdot C_{O_2} \cdot C_{N_2} - K_2 \cdot C_{NO}^R \quad (3.2)$$

kde:	$\tau$ .....	čas [s]
	$K_{1,2}$ .....	konstanty rychlosti reakce
		$K_1 = 6 \cdot 10^6 \cdot e^{-542/RT}$
		$K_2 = 3 \cdot 10^6 \cdot e^{-360/RT}$
	$C_{NO}, C_{O_2}, C_{N_2}$ .....	koncentrace NO, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> [%]
	$C_{NO}^R$ .....	rovnovážná koncentrace NO [%]

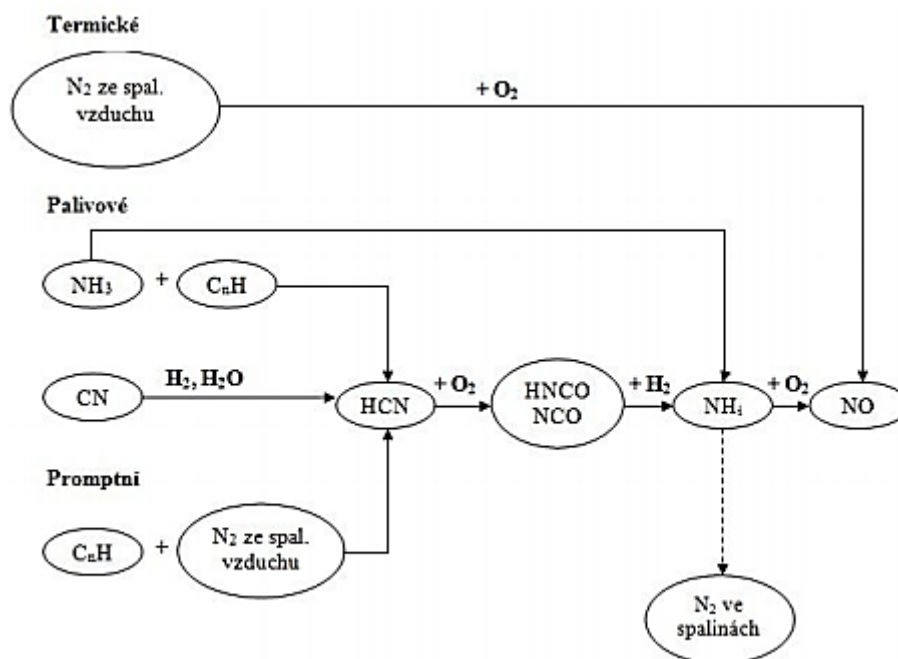
Při spalovacích procesech se v závislosti na podmínkách tvoří oxid dusnatý (NO) zpravidla třemi základními mechanismy [8]:

Palivový NO - vznik oxidací chemicky vázaného dusíku v palivu

Termický NO - vznik oxidací dusíku ze spalovacího vzduchu za vysoké teploty

Promptní NO - vznik z chemicky vázaného dusíku reakcemi na rozhraní plamene

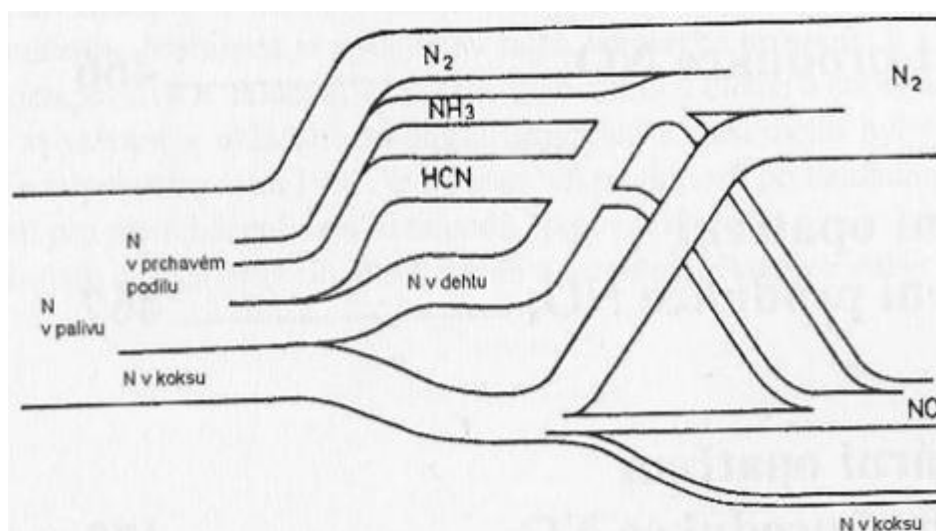
Diagram vzniku jednotlivých složek NOx je na obrázku 5.



Obr. 5: Přehled mechanismů vzniku oxidu dusnatého (NO) při spalování [10].

### 3.1.1 Palivový NO

Palivový oxid disičnatý (NO) vzniká v plameni oxidací dusíkatých složek tuhého a v některých případech také kapalného paliva. Mechanismus přeměny palivového dusíku na NOx je značně komplikovaný a interakce mezi všemi pevnými, kapalnými a plynnými činiteli se ještě nepodařilo plně objasnit. Tyto reakce nejsou přímé, ale NO je výstupní látkou postupných reakcí dusíku vázaného v palivu s uhlovodíkovými radikály  $NH_2$  za vzniku kyanovodíku (HCN) a následně pomalejší reakcí na  $NH_3$ . Po tomto kroku se  $NH_3$  oxiduje na výsledný NO nebo se redukuje za vzniku molekulárního dusíku. To nastává v případě výskytu redukční atmosféry a bývá označováno jako NOx recycling. Ve výsledku je asi pouze 20% palivového dusíku přeměněno na oxid dusnatý, podstatně větší část uniká ve formě čistého dusíku. Diagram přeměny palivového dusíku je na obrázku 6.



Obr. 6: Přeměna palivového dusíku (N) na molekulární dusík ( $N_2$ ) a oxid dusnatý (NO) [11].

Vznik palivového NO hraje významnou roli při spalování hnědého uhlí, kdy je produkce termických NO<sub>x</sub> malá. Podíl palivových oxidů dusíku na celkových emisích NO<sub>x</sub> je u spalování uhlí až 80%, zatímco u ropy se jedná až o 50%. Zvláště výrazný je tento podíl u spalování při nižších teplotách (1300°) [12]. Pokud by teoreticky veškerý obsah dusíku v palivu oxidoval na NO, byla by koncentrace palivových NO<sub>x</sub> ve spalínách [13]:

$$\begin{aligned} &\text{při spalování uhlí } 2-4 \text{ g.m}^{-3} \\ &\text{při spalování mazutu } 0,5 - 1 \text{ g.m}^{-3} \end{aligned}$$

Ve skutečnosti oxiduje na oxid dusnatý pouze část palivového dusíku. Podíl NO<sub>x</sub> vznikajících v podobě spalin na celkovém obsahu dusíku v palivu se nazývá konverzní poměr  $\nu$  a je vyjádřen vztahem [13]:

$$\nu = A/B \quad (3.3)$$

kde: A ..... N v palivu přeměněný na NO  
B ..... N organicky vázaný v palivu

a platí:  $\nu < 1$

Konverzní poměr roste s přebytkem spalitelného vzduchu a klesá s rostoucím obsahem dusíku v palivu. Přítomnost molekulárního dusíku nemá na vznik palivového NO žádný vliv. Produkce NO<sub>x</sub> je silně závislá na koncentraci molekulového kyslíku v zóně hoření a slabě závislá na teplotě. V nejběžnějším teplotním rozsahu vzniku palivových oxidů dusíku (900 - 1800°C) můžeme vyjádřit koncentraci NO ve spalínách rovnicí [9]:

$$C_{NO} = 7 \cdot 10^{-5} \cdot C_{NO_{max}} \cdot C_{O_2}^2 \cdot (T_{max} - 1025)^{0,33} \quad [\%] \quad (3.4)$$

kde: C<sub>NOmax</sub> ..... koncentrace NO ve spalínách při 100% konverzi  
palivového dusíku na NO [%]  
C<sub>O2</sub> ..... střední koncentrace kyslíku v zóně hoření [%]  
T<sub>max</sub> ..... maximální teplota v zóně hoření [K]

U spalování plyných paliv je podíl palivových NO<sub>x</sub> nepodstatný, protože většinou žádný dusík neobsahují. Do některých technologických plynů nebo plyných paliv (svítiplyn) se příměs dusíku přidává, ale v České republice se využívají málo nebo vůbec. Hodnoty dusíku obsaženého v různých typech paliva je popsán v tabulce 2.

Tab. 2: Orientační hodnoty dusíku vázaného v palivech [10].

Palivo	Dusík vázaný v palivu (% hmot.)
Uhlí	0,5 – 2 (= 3,5% hmotnosti hořlaviny)
Biomasa (dřevo)	< 0,5
Rašelina	1,5 – 2,5
Topný olej	< 1,0
Zemní plyn	< 0,1
Odvozené plyny	0,1 – 1 (>> 1 – chemické zdroje)

### 3.1.2 Termický NO

Termický (vysokoteplotní) NO vzniká během spalování oxidací dusíku obsaženého ve vzduchu a jeho vznik je výrazně závislý na době setrvání a teplotě v zóně hoření a není naopak nijak závislý na druhu paliva. Vě větším měřítku se začíná vytvářet až při teplotách nad 1100°C v oblasti nedostatku paliva ve spalovacím prostoru. Množství vznikajícího oxidu dusnatého roste exponenciálně s teplotou stejně jako rychlost probíhajících reakcí [9]. Například za každý nárůst teploty o 90 K nad 2200 K se množství produkovaného termického NO zdvojnásobí. Závislost koncentrace NO na teplotě je vyjádřen vztahem:

$$C_{NO} = f_1(T_{MAX}, \tau_R) \quad (3.5)$$

Tabulka 3 udává příklad závislosti koncentrace NO na teplotě, tabulka 4 pak závislost doby dosažení rovnovážného stavu  $\tau_R$  na teplotě.

Tabulka 3: Příklad závislosti koncentrace termického oxidu dusnatého (NO) na teplotě (T) [14].

T [K]	700	900	1200	1600	1800
C <sub>NO</sub> [mg.m <sup>-3</sup> ]	14	19	555	2537	4361

kde: C<sub>NO</sub> ....koncentrace NO

Tabulka 4: Závislost doby dosažení rovnovážného stavu ( $\tau_R$ ) na teplotě (T) [9].

T [K]	1700	1870	2000	2300	2600
$\tau_R$ [s]	140	20	1	3,1.10 <sup>-2</sup>	2,2.10 <sup>-3</sup>

kde:  $\tau_R$  .....doba dosažení rovnovážného stavu

Doba dosažení rovnovážného stavu je v oblasti maximálních hodnot úměrná teplotnímu gradientu. U velkých kotlů je rychlost  $\tau_R$  úměrná poměru výšky a šířky ohniště [9]:

$$C_{NO} = f_2(T_{MAX}, \frac{dT}{d\tau}) = f_3(T_{MAX}, \frac{H}{V}) \quad (3.6)$$

Tvorbu termického NO popisuje Zeldovičův mechanismus [13]:

$$NO = k_1 \cdot e^{\frac{-k_2}{T}} \cdot C_{N_2} \cdot \sqrt{C_{O_2}} \cdot t \quad [\text{mg/m}_N^3] \quad (3.7)$$

kde: k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub> .. jsou konstanty  
 T..... teplota [K]  
 t ..... doba trvání reakčních podmínek [s]  
 C<sub>N2</sub> ... koncentrace dusíku [%]  
 C<sub>O2</sub> ... koncentrace kyslíku [%]

Zeldovič zároveň zavádí chemické rovnice reakcí pro vznik termického oxidu dusnatého, které jsou závislé na typu prostředí [14]:

pro přebytek kyslíku:



pro přebytek paliva:

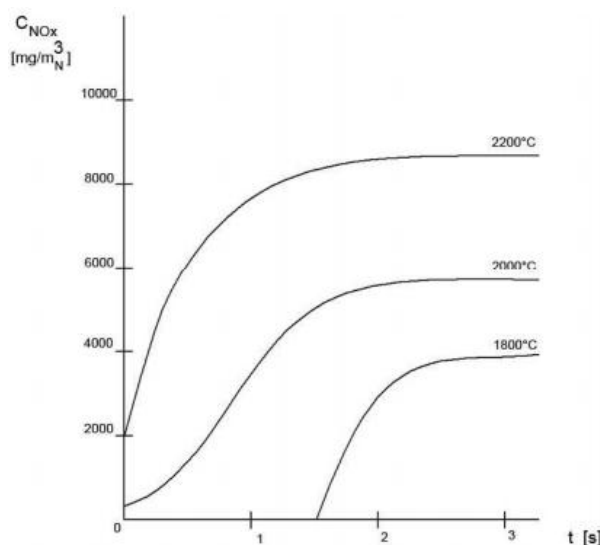


O tuto poslední rovnici se zasloužili Lavoie, Heywood a Keck a společně se dvěma předchozími se jedná o takzvaný modifikovaný Zeldovičův mechanismus, který zohledňuje vliv hydroxylových radikálů. Ty mají významný podíl na tvorbě termického NO. Pokud ovšem vezmeme do úvahy vysokou aktivační energii 540 kJ.mol<sup>-1</sup> a nároky na teplotu v místě spalování, tak se první rovnice ukáže jako řídící při tvorbě termického oxidu dusnatého [9]. Pokud zanedbáme obě zbývající, můžeme vyjádřit princip vzniku termického NO vyjádřit matematicky rovnicí [14]:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k [\text{N}_2][\text{O}] \quad (3.11)$$

kde: [NO] ..molární koncentrace NO [mol.m<sup>3</sup>]  
 [O] .....molární koncentrace O [mol.m<sup>3</sup>]  
 [N<sub>2</sub>] ....molární koncentrace N<sub>2</sub> [mol.m<sup>3</sup>]  
 t ..... doba reakce [s]  
 k ..... rychlostní konstanta [m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>]

Obrázek 7 znázorňuje vývoj koncentrace oxidů dusíku za čas.



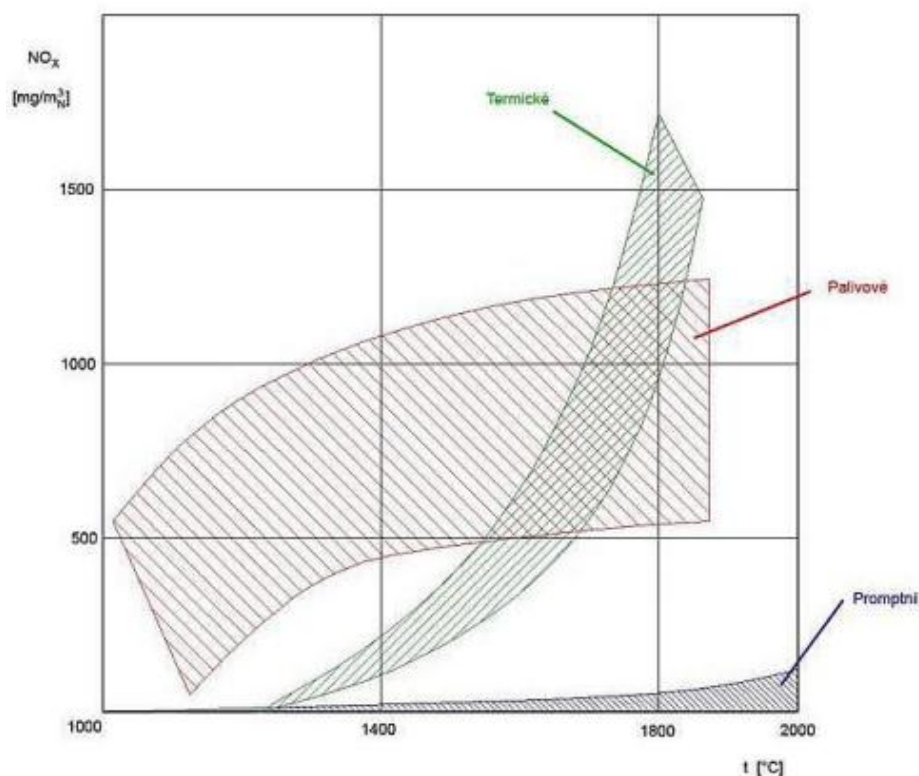
Obr. 7: Graf vývoje koncentrace oxidů dusíku (C<sub>NOx</sub>) za čas (t) pro jednotlivé teploty [13].

### 3.1.3 Promptní NO

Promptní (rychlý) oxid dusnatý se tvoří reakcí vzdušného dusíku s uhlovodíkovými radikály na okraji plamene v oblasti bohaté na palivo. Experimentálně bylo prokázáno, že NO vzniká i při hoření stechiometrické vzducho-metanové směsi, jejíž doba hoření je o řád menší, než doba potřebná pro dosažení rovnovážné koncentrace NO [12]. Nejedná se tedy o druh termického NO. Tento děj poprvé popsal rovnicemi C.P.Fenimore, když zjistil nárůst vzniku NO v plameni, který se nedal vysvětlit pomocí Zeldovičova mechanismu pro tvorbu termických NO. Vznik promptního NO se vyznačuje krátkodobostí procesu, nízkou energetickou potřebou a nízkou závislostí na teplotě plamene. Promptní NO se ovšem ve větší míře vytváří až při teplotách nad 2000°C a i toto množství je v celkovém obsahu NO<sub>x</sub> zanedbatelné.

## 3.2 Faktory ovlivňující tvorbu NO

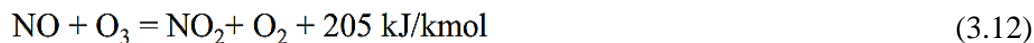
Teplota spalování je nejdůležitějším faktorem ovlivňujícím vznik NO<sub>x</sub>. Při spalovacích teplotách do 1200°C vznikají při spalování paliv obsahujících dusík především palivové oxidy dusíku, což odpovídá spalování ve fluidní vrstvě při teplotách do 900°C. Za obvyklých teplot, kterých je dosaženo v práškovém ohništi (1200 - 1700°C) se tvoří všechny tři druhy NO<sub>x</sub>. Mezi teplotami 1600 - 1800°C začíná vliv palivových oxidů dusíku slábnout. Termické NO<sub>x</sub> se při těchto teplotách tvoří v rovnovážných koncentracích. Při teplotě cca 2000°C dosahuje produkce promptního NO rovnovážné koncentrace [13]. Vývoj tvorby NO v závislosti na teplotě je znázorněn na obrázku 8.



Obr. 8: Diagram závislosti tvorby oxidů dusíku (NO<sub>x</sub>) na teplotě (t) při spalování uhlí [11].

### 3.3 Tvorba NO<sub>2</sub>

Několikanásobně toxičtější NO<sub>2</sub> vzniká při nízkých teplotách dookysličením oxidu dusnatého (NO) vzdušným kyslíkem. Čím prudší je ochlazení spalin v komíně, tím větší množství oxidu dusičitého se zde vytvoří. Významnou roli v procesu hraje vzdušný ozón (O<sub>3</sub>). Oxidační reakce NO s atmosférickým ozónem je 10<sup>5</sup>x rychlejší než s kyslíkem. Dochází k rychlé spotřebě ozónu, který tak zcela chybí ve vypouštěném kouři. Reakce NO na NO<sub>2</sub> není nikdy úplná a je dána množstvím O<sub>3</sub>. Tento proces představují chemické reakce [9]:



U plynových turbín je možný vznik NO<sub>2</sub> následujícím mechanismem:



Po vstupu spalin do ovzduší dochází k dalšímu zchlazení a NO<sub>2</sub> se tvoří za součinnosti slunečního světla v závislosti na množství O<sub>2</sub>, intenzitě slunečního záření, době styku reagujících fází a nečistotách v ovzduší [14].

## 4 Legislativa ochrany ovzduší

### 4.1 Vývoj legislativy ochrany ovzduší

Snaha o legislativní ošetření emisí dusíku a dalších znečišťujících látek započala v roce 1990 vytvořením strategie pro zlepšení kvality ovzduší. V roce 1991 byl vydán zákon o ochraně ovzduší 309/1991 Sb., který bylo nutné dodržet do roku 1998. I přes celkovou klesající míru znečištění se nedařilo zlepšit situaci v rizikových oblastech. V druhé polovině devadesátých let se tempo snižování emisí NO<sub>x</sub> a dalších znečišťujících látek začalo zpomalovat. Vliv na to měl především hospodářský rozvoj a rozmach automobilové dopravy. Se vstupem do EU byl přijat zákon 86/2002 Sb., který reagoval na nařízení členským státům (ES) č. 2037/2000 o látkách, které poškozují ozónovou vrstvu. V roce 2007 se rychlost redukování znečišťujících látek začala opět zvyšovat, podíl na tom měla mimo jiné i ekonomická krize. Ve stejném roce 11. června vydala vláda Národní program snižování emisí ČR.

V roce 2010 vydala Evropská unie směrnici 2010/75/EU o průmyslových emisích, která nahradila předchozí směrnici 2008/1/ES. Nová směrnice nařizuje členským státům uvést v účinnost její právní a správní předpisy nejpozději do 7.1.2013. Reakcí na to byl vznik zákona č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší a zákon č. 73/2012 Sb. o látkách, které poškozují ozónovou vrstvu. Oba zákony spolu s prováděcími předpisy dnes tvoří základní legislativní rámec ochrany ovzduší ČR.

### 4.2 Původní zákon 86/2002 Sb.

Zákon z roku 2002 zavedl rozdělení zdrojů znečišťujících látek podle jejich výkonu a technologických procesů. Podle tohoto rozdělení musely jednotlivé provozy plnit emisní limity a provádět kontroly účinnosti a měření emisí.

#### 4.2.1 Rozdělení zdrojů znečišťujících látek

Zdroje emisí jsou rozděleny podle vlivu na kvalitu ovzduší následovně [10]:

**REZZO 1** - velké stacionární zdroje znečištění - zařízení ke spalování paliv o tepelném výkonu vyšším než 5MW, zahrnuje zařízení zvláště závažných technologických procesů (velké elektrárny, spalovny,...)

**REZZO 2** - střední stacionární zdroje znečišťování - zařízení ke spalování paliv o tepelném výkonu v rozmezí 0,2 - 5 MW, zahrnuje zařízení závažných technologických procesů (lomy, plochy s možností hoření nebo úletu znečišťujících látek)

**REZZO 3** - malé stacionární zdroje znečišťování - zařízení ke spalování paliv o tepelném výkonu nižším než 0,2 MW, zahrnuje zařízení nespádající do kategorie velkých a středních zdrojů znečišťování, stavby, skládky,...

**REZZO 4** - mobilní zdroje znečišťování - pohyblivé zařízení se spalovacími motory, zahrnuje silniční vozidla, železniční vozidla, plavidla a letadla



Dále se stacionární zdroje emisí dělí podle technického a technologického uspořádání na:

- *zařízení spalovacích technologických procesů*
- *spalovny odpadů*
- *ostatní stacionární zdroje*

#### 4.2.2 Emisní limity zákona 86/2002 Sb.

##### 4.2.2.1 Zvláště velké zdroje znečišťujících látek

Emisní limity pro tuto kategorii jsou uvedeny v tabulce 5. Zvláště velké zdroje znečišťujících látek s tepelným příkonem přes 50MW mají povinnost nejpozději do 1.1.2016 přejít na emisní limit NOx 200 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup>.

Tabulka 5: Emisní limity NOx pro zvláště velké zdroje znečišťujících látek [mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup>] [15].

Druh paliva a topeniště	Stávající zdroje do roku 1987, příkon [MW]			Zdroje s povolením do roku 2002, příkon [MW]			Nové zdroje po roce 2003 příkon [MW]		
	<50	50 - 300	>300	50 - 100	100 - 500	>500	50 - 100	100 - 300	>300
Tuhé palivo ve fluidním topeništi	400	400	400	400	400	400 200 <sup>5)</sup>	400	200	200
Tuhé palivo ve výtavném topeništi	1100	1100	1100	600	600	500 <sup>5)</sup> 200	400	200	200
Tuhé palivo v ostatních topeništích	650	650	650	600	600	500 <sup>5)</sup> 200	400	200	200
Kapalná paliva	450	450	450	450	450	400	400 <sup>3)</sup> 120 <sup>4)</sup>	200 <sup>3)</sup> 120 <sup>4)</sup>	200 <sup>3)</sup> 120 <sup>4)</sup>
Plynné palivo obecně	200 300 <sup>1)</sup>	200 300 <sup>1)</sup>	200 300 <sup>1)</sup>	200 300 <sup>1)</sup>	200 300 <sup>1)</sup>	200	200 <sup>3)</sup> 120	200 <sup>3)</sup> 120	200 <sup>3)</sup> 120
Zemní plyn							150 <sup>3)</sup> 50 <sup>4)</sup>	150 <sup>3)</sup> 50 <sup>4)</sup>	100 <sup>3)</sup> 50 <sup>4)</sup>
Plynné palivo mimo paliv z VDS <sup>2)</sup> a koksárenský plyn	200 300 <sup>1)</sup>	200 300 <sup>1)</sup>	200 300 <sup>1)</sup>						
Koksárenský plyn a plyny z OP <sup>5)</sup>				300	300	200	200 <sup>3)</sup> 120 <sup>4)</sup>	200 <sup>3)</sup> 120 <sup>4)</sup>	200 <sup>3)</sup> 120 <sup>4)</sup>
Vysokopeční plyn				300	300	200	200 <sup>3)</sup> 120 <sup>4)</sup>	200 <sup>3)</sup> 120 <sup>4)</sup>	200 <sup>3)</sup> 120 <sup>4)</sup>
Zkapalněný plyn	300	300	300	300	300	200	200 <sup>3)</sup>	200 <sup>3)</sup> 50 <sup>4)</sup>	200 <sup>3)</sup> 50 <sup>4)</sup>

Poznámky:

- 1) Při spalování propanu či butanu nebo jejich směsí
- 2) VDS = veřejné distribuční sítě
- 3) Nevztahuje se na plynové turbíny
- 4) Vztahuje se pouze na zdroje s jedinou plynovou turbínou se jmenovitým tepelným příkonem  $\geq 50$  MW a na provozní stavy, při kterých je překročeno 70 % instalovaného tepelného příkonu. Tyto limity se nevztahují na plynové turbíny určené pro použití v mimořádných případech, jsou-li v provozu méně než 500 hodin za rok. Provozovatel každoročně předkládá krajskému úřadu a inspekci průkaznou informaci o využití provozní době. V případě spalování kapalných paliv se stanovený emisní limit vztahuje jen na plynové turbíny spalující lehké a střední frakce zpracování ropy.

- 5) Plyny vznikající v ocelářském průmyslu, které lze využít jinde.
- 6) Platí od 1. ledna 2016. Pro zdroje > 500 MW
- 7) Od 1. ledna 2008 musí spalovací zdroje se stavebním povolením do roku 1987 přejít na emisní limity nových zdrojů s povolením od 2003

#### 4.2.2.2 Velké a střední zdroje znečišťujících látek

U velkých a středních zdrojů znečišťujících látek je možné počítat jmenovité tepelné výkony, pokud mají stejného provozovatele, jsou umístěny ve stejném zařízení, spalují stejný druh paliva a vypouští spaliny společným komínem. Emisní limity těchto zdrojů jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6: Emisní limity NO<sub>x</sub> pro velké a střední zdroje znečišťujících látek [mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup>] [15].

Druh paliva a topeniště	Tepelný výkon [MW]		
	0,2 - 1	1 - 5	5 - 50
Tuhé palivo ve fluidním topeništi	650	650	400
Tuhé palivo ve výtavném topeništi	1100	1100	1100
Tuhé palivo v ostatních topeništích	650	650	650
Kapalná paliva	500	500	450
Plynné palivo obecně	200	200	200
Plynné palivo mimo veřejné distribuční síť	200	200	200
Propan, butan a jejich směsí	300	300	300
Dřevotřísky, překližka, dřevovláknitá deska nebo jiné lepené dřevo	650	650	650

#### 4.2.2.3 Malé zdroje znečišťujících látek

U malých zdrojů se uvádí limitní hodnoty koncentrace oxidu uhelnatého (CO), to je uvedeno v tabulce 7. Dále se u nich provádí jednorázové měření účinnosti spalování, měření množství vypouštěných látek a kontrola stavu spalinových cest.

Tabulka 7: Referenční povolené množství CO pro malé zdroje znečišťujících látek [15].

Druh paliva	Výkon [kW]	Max.povolené množství COref [mg.m <sub>N</sub> <sup>-3</sup> ]	Referenční obsah kyslíku [%]
Tuhá paliva obecně	>15	5000	6
Dřevo	>15	5000	11
Kapalná paliva	>11	1000	3
Plynná paliva	>11	500	3

### 4.3 Zákon 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší

V této části bylo čerpáno ze zdrojů [16] a [17].

#### 4.3.1 Změny oproti předešlému zákonu

##### 4.3.1.1 Zrušení kategorizace zdrojů znečišťování ovzduší

Zdroje znečišťování se již nadále nedělí na malé, střední, velké a zvláště celkové. Nově jsou rozděleny podle typu činnosti na zdroje vyjmenované v příloze č. 2 zákona a na zdroje

nevyjmenované. To s sebou přináší zpřísnění emisních limitů a technických požadavků na provoz zdrojů vyjmenovaných. Podle jejich vlivu na ovzduší k se k nim může v příloze č. 2 vázat některá (nebo i více) povinnost.

- a) je vyžadována rozptylová studie
- b) jsou vyžadována kompenzační opatření
- c) je vyžadován provozní řád jako součást povolení provozu

Spalovací zdroje se již nezařazují podle tepelného výkonu ale podle tepelného příkonu, který se počítá, jestliže se jedná o stacionární zdroje se stejným kódem podle přílohy č. 2, které jsou umístěny ve stejné provozovně a u kterých dochází, nebo by mohlo docházet ke znečišťování společným komínem. Systém zajišťuje větší flexibilitu v přístupu ke zdrojům, je možné uplatnit kombinaci emisních limitů a emisních stropů. Vyjmenované zdroje mohou být provozovány pouze na základě povolení krajského úřadu.

#### **4.3.1.2 Kompenzační opatření**

Správní orgán nemůže dát povolení k umístění nového zdroje, pokud by došlo v daném místě k překročení některého z emisních limitů nebo pokud je tento limit již překročen. Fakticky se tím jedná o zmírnění zákonné konstrukce nepřekročitelnosti emisního limitu, protože takový zdroj může být povolen při současném uložení opatření zajišťujících alespoň zachování dosavadní úrovně znečištění (tzv. kompenzační řešení). Kompenzační opatření může provozovatel nového zdroje provést na stávajících zdrojích nebo i jiným způsobem zajišťujícím snížení úrovně znečištění.

#### **4.3.1.3 Nízkoemisní zóny**

Jedná se o nástroj ke snížení dopadu provozu motorových vozidel v obcích. Může ho být využito k omezení vjezdu automobilů zařazených do určitých tříd. Pravomoc vymezit nízkoemisní zónu má obec, pokud existuje možnost objízdné trasy.

#### **4.3.1.4 Nové emisní parametry a kontrola kotlů pro domácnosti**

Jedná se o spalovací zdroje na plynná, kapalná a pevná paliva o tepelném příkonu od 10 do 300 kW. Tato zařízení jsou většinou zastaralá a výrazně se podílejí na celkové produkci splodin z celých 60 %. Od roku 2014 budou platit první limity pro tato zařízení a dojde k regulaci kotlů vstupujících na trh podle těchto norem. Do roku 2016 jsou všichni provozovatelé kotlů povinni nechat provést revizi a měření emisí zařízení. Od roku 2016 budou platit zpřísněné limity a od roku 2022 dojde ke zrušení všech kotlů kategorie I a II (s ručním přísunem paliva). Zákon dále zakazuje topit v těchto zařízeních nekvalitními palivy, jako jsou energetické hnědé uhlí, lignit, uhelné kaly nebo proplásky.

#### **4.3.1.5 Poplatky za znečišťování ovzduší**

Zákon významně zjednodušuje placení poplatků. Počet zpoplatněných látek byl snížen z více než dvaceti na čtyři: tuhé znečišťující látky, oxid siřičitý (SO<sub>2</sub>), oxidy dusíku (NOx) a těkavé organické látky (VOC). Poplatníky jsou pouze provozovatelé zdrojů vyjmenovaných v příloze č. 2 zákona. Podle jasně definovaných pravidel je taktéž možné snižovat výši poplatků, pokud provozovatel redukuje emise nad rámec legislativních požadavků. Po zavedení přepočtového koeficientu v roce 2014 tak např. provozovatel zdroje produkujícího škodliviny ve výši 60% emisního limitu zaplatí osm-krát méně než provozovatel zdroje produkujícího 90%.

#### 4.3.1.6 Základní povinnosti v měření emisí

Nově je zákonem stanovena povinnost provozovatele zjišťovat emise u znečišťujících látek, pro kterou má daný emisní limit, emisní strop nebo technickou podmínku provozu. Způsob zjišťování produkovaných látek je možné provést jednorázovým nebo kontinuálním měřením nebo pomocí výpočtu, který je povolen na základě rozhodnutí krajského úřadu.

#### 4.3.1.7 Programy zlepšování kvality ovzduší

Nově končí krajské a místní programy snižování emisí, vytvářet se budou pouze národní programy pod hlavičkou ministerstva životního prostředí a ve spolupráci s příslušnými kraji nebo obcemi. Ze zákona o ochraně ovzduší byl vypuštěn paragraf o ozónové vrstvě a byl vytvořen zákon č. 73/2012 Sb. o látkách, které poškozují ozónovou vrstvu.

### 4.3.2 Emisní limity zákona 201/2012 Sb.

Přípustná úroveň znečištění stacionárními zdroji je určena emisními limity, emisními stropy, technickými podmínkami provozu a přípustnou tmavostí kouře. Emisní limity se dělí na obecné a specifické. Pokud je pro stacionární zdroj stanoven specifický emisní limit nebo strop, už se na něj nevztahuje limit obecný. Naprostá většina zdrojů znečišťujících látek má stanoveny specifické emisní limity. To je v souladu se strategií konkrétnějšího limitování zdrojů. Emisní limity jsou obsaženy ve vyhlášce č. 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší. Limity NO<sub>x</sub> se vztahují k suchým spalínám za normálních podmínek.

#### 4.3.2.1 Obecné limity NO<sub>x</sub>

Obecné emisní limity pro koncentrace znečišťujících látek při tlaku 101,325 kPa a teplotě 273,15 K ve vlhkém plynu jsou stanoveny v příloze č. 9 vyhlášky č. 415/2012 Sb., zde jsou uvedeny v tabulce 8.

Tabulka 8: Obecné emisní limity.

Název znečišťující látky	Hmotnostní tok [g/h]	Hmotnostní koncentrace [mg/m <sup>3</sup> ]
Oxidy dusíku vyjádřené jako oxid dusičitý	>10000	500

#### 4.3.2.2 Specifické limity NO<sub>x</sub>

Specifické emisní limity pro spalovací stacionární zdroje o celkovém tepelném příkonu 50 MW a vyšším, které byly uvedeny do provozu nejpozději 7.1.2014 jsou uvedeny v tabulce 1 části I přílohy č. 2 vyhlášky č. 415/2012 Sb., zde jsou uvedeny v tabulce 9. Vyhláška obsahuje i další podmínky náležející k jednotlivým emisním limitům.

Tabulka 9: Specifické emisní limity pro stacionární zdroje &gt;50 MW s uvedením do provozu před 7.1.2014.

Druh paliva	Specifické emisní limity NO <sub>x</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]		
	50 - 100 MW	100 - 300 MW	> 300 MW
Pevné palivo obecně	300	250	200
Biomasa	300	250	200
Rašelina	300	250	200
Kapalné palivo obecně	450	200	150
Zkapalněný plyn	200	200	200
Plynné palivo obecně	200	200	200
Zemní plyn	100	100	100
Koksárenský plyn	200	200	200
Vysokopecní plyn	200	200	200
Plyn ze zpilyňování rafinérských zbytků	200	200	200

Specifické emisní limity pro spalovací stacionární zdroje o celkovém tepelném příkonu 50 MW a vyšším, které byly uvedeny do provozu po 7.1.2014 jsou uvedeny v tabulce 2 části I přílohy č. 2 vyhlášky č. 415/2012 Sb., zde jsou uvedeny v tabulce 10. Vyhláška obsahuje i další podmínky náležející k jednotlivým emisním limitům.

Tabulka 10: Specifické emisní limity pro stacionární zdroje &gt;50 MW s uvedením do provozu po 7.1.2014.

Druh paliva	Specifické emisní limity NO <sub>x</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]		
	50 - 100 MW	100 - 300 MW	> 300 MW
Pevné palivo obecně	300 400 <sup>1)</sup>	200	150 200 <sup>1)</sup>
Biomasa	250	200	150
Rašelina	250	200	150
Kapalné palivo obecně	300 50 <sup>4)</sup>	300 50 <sup>4)</sup>	300 50 <sup>4)</sup>
Zkapalněný plyn	300	150	150
Plynné palivo obecně	100 50 <sup>2)</sup> 75 <sup>3)</sup>	100 50 <sup>2)</sup> 75 <sup>3)</sup>	100 50 <sup>2)</sup> 75 <sup>3)</sup>
Zemní plyn	100 50 <sup>2)</sup> 75 <sup>3)</sup>	100 50 <sup>2)</sup> 75 <sup>3)</sup>	100 50 <sup>2)</sup> 75 <sup>3)</sup>
Koksárenský plyn	100	100	100
Vysokopecní plyn	100	100	100
Plyn ze zpilyňování rafinérských zbytků	100	100	100

Poznámka:

- 1) Vztahuje se pouze na spalování práškového hnědého uhlí.
- 2) Vztahuje se pouze na plynové turbíny s účinností větší než 35 %.
- 3) Vztahuje se pouze na pístové spalovací motory.
- 4) Vztahuje se pouze na plynové turbína včetně turbín s kombinovaným cyklem.

Specifické emisní limity platné do 31.12.2015 pro spalovací stacionární zdroje, kterým bylo vydáno povolení k provozu před 27.11.2002 jsou uvedeny v tabulce 3 části I přílohy č. 2 vyhlášky č. 415/2012 Sb., zde jsou uvedeny v tabulce 11.

Tabulka 11: Specifické emisní limity pro stacionární zdroje s povolením vydaným před 27.11.2002

Druh paliva	Specifické emisní limity NO <sub>x</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]		
	50 - 100 MW	100 - 300 MW	> 300 MW
Pevné palivo	600 <sup>3)</sup>	600 <sup>3)</sup>	600 <sup>3)</sup> 500 <sup>1)3)</sup>
Kapalné palivo	450 300 <sup>2)</sup>	450 300 <sup>2)</sup>	450 300 <sup>2)</sup>
Zkapalněný plyn	300	300	300 200 <sup>1)</sup>
Plynné palivo obecně	200 300 <sup>2)</sup>	200 300 <sup>2)</sup>	200 300 <sup>2)</sup>
Zemní plyn	200	200	200
Koksárenský plyn	300	300	300
Vysokopecní plyn	300	300	300 200 <sup>1)</sup>
Plyn ze zplyňování rafinérských zbytků	300	300	300

Poznámka:

- 1) Vztahuje se pouze na stacionární zdroje o celkovém jmenovitém výkonu vyšším než 500 MW.
- 2) Vztahuje se pouze na plynové turbíny včetně turbín s kombinovaným cyklem.
- 3) Pro stacionární zdroj spalující pevná paliva s obsahem prchavé hořlaviny menším než 10 , který byl v provozu nejméně od 1.1.2001, platí specifický emisní limit 1200 mg/m<sup>3</sup>

Specifické emisní limity platné do 31.12.2015 pro spalovací stacionární zdroje, které byly uvedeny do provozu mezi 27.11.2003 a 7.1.2014 jsou uvedeny v tabulce 4 části I přílohy č. 2 vyhlášky č. 415/2012 Sb., zde jsou uvedeny v tabulce 12.

Tabulka 12: Specifické emisní limity pro stacionární zdroje s uvedením do provozu mezi 27.11.2003 a 7.1.2014.

Druh paliva	Specifické emisní limity NO <sub>x</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]		
	50 - 100 MW	100 - 300 MW	> 300 MW
Pevné palivo obecně	400	200	200
Biomasa	400	300	200
Rašelina	400	200	200
Kapalné palivo obecně	400 120 <sup>1)</sup>	200 120 <sup>1)</sup>	200 120 <sup>1)</sup>
Zkapalněný plyn	200 50 <sup>1)</sup>	200 50 <sup>1)</sup>	200 50 <sup>1)</sup>
Plynné palivo obecně	200 120 <sup>1)</sup>	200 120 <sup>1)</sup>	200 120 <sup>1)</sup>
Zemní plyn	150 50 <sup>1)</sup>	200 50 <sup>1)</sup>	200 50 <sup>1)</sup>
Koksárenský plyn	200 120 <sup>1)</sup>	200 120 <sup>1)</sup>	200 120 <sup>1)</sup>
Vysokopecní plyn	200 120 <sup>1)</sup>	200 120 <sup>1)</sup>	200 120 <sup>1)</sup>
Plyn ze zplyňování rafinérských zbytků	200 120 <sup>1)</sup>	200 120 <sup>1)</sup>	200 120 <sup>1)</sup>

Poznámka:

- 1) Pro plynové turbíny využívané pro kombinovanou produkci tepla a elektřiny s celkovou účinností vyšší než 75 %, pro plynové turbíny s kombinovaným cyklem s roční průměrnou celkovou elektrickou účinností vyšší než 55 % a pro plynové turbíny pro mechanický pohon platí specifický emisní limit 75 mg/m<sup>3</sup>. Pro ostatní plynové turbíny, které mají účinnost větší než 35 % platí specifický emisní limit 50 mg/m<sup>3</sup>.

Specifické emisní limity pro kotle a teplovzdušné přímotopné stacionární zdroje o celkovém jmenovitém příkonu vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW platné od 1.1.2018 jsou uvedeny v tabulce 1.1 části II přílohy č. 2 vyhlášky č. 415/2012 Sb., zde jsou uvedeny v tabulce 13.

*Tabulka 13: Specifické emisní limity pro kotle a teplovzdušné přímotopné stacionární zdroje o příkonu od 0,3 MW do 50 MW platné od 1.1.2018.*

Druh paliva	Specifické emisní limity NO <sub>x</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]		
	0,3 - 1 MW	1 - 5 MW	5 - 50 MW
Pevné palivo	600	500	500
Kapalné palivo	130	130 450 <sup>2)</sup>	130 450 <sup>2)</sup>
Plynné palivo	100 <sup>1)</sup>	100 <sup>1)</sup>	100 <sup>1)</sup>

*Poznámka:*

- 1) Pokud nelze této hodnoty z technických důvodů dosáhnout použitím nízkoemisních hořáků, platí specifický emisní limit 200 mg/m<sup>3</sup>.
- 2) Vztahuje se na spalování těžkého topného oleje a jemu podobných kapalných paliv

Specifické emisní limity pro kotle a teplovzdušné přímotopné stacionární zdroje o celkovém jmenovitém příkonu vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW platné do 31.12.2017 jsou uvedeny v tabulce 1.2 části II přílohy č. 2 vyhlášky č. 415/2012 Sb., zde jsou uvedeny v tabulce 14.

*Tabulka 14: Specifické emisní limity pro kotle a teplovzdušné přímotopné stacionární zdroje o příkonu od 0,3 MW do 50 MW platné do 31.12.2017.*

Druh paliva	Specifické emisní limity NO <sub>x</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]		
	0,3 - 1 MW	1 - 5 MW	5 - 50 MW
Pevné palivo	650 1100 <sup>2)</sup>	650 1100 <sup>2)</sup>	650 500 <sup>1)</sup> 1100 <sup>2)</sup>
Paliva dle § 15 odst. 5	650	650	650
Kapalné palivo	500	500	450
Plynné palivo a zkapalněný plyn	200 300 <sup>3)</sup>	200 300 <sup>3)</sup>	200 300 <sup>3)</sup>

*Poznámka:*

- 1) Vztahuje se na spalovací stacionární zdroje s fluidním ložem.
- 2) Vztahuje se na spalování pevných paliv ve výtavném topeništi.
- 3) Vztahuje se na spalování propan butanu.

Specifické emisní limity pro pístové spalovací motory o celkovém jmenovitém příkonu vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW platné od 1.1.2018 jsou uvedeny v tabulce 2.1 části II přílohy č. 2 vyhlášky č. 415/2012 Sb., zde jsou uvedeny v tabulce 15.

*Tabulka 15: Specifické emisní limity pro pístové spalovací motory o příkonu od 0,3 MW do 50 MW platné od 1.1.2018.*

Druh paliva	Specifické emisní limity NO <sub>x</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]		
	0,3 - 1 MW	1 - 5 MW	5 - 50 MW
Kapalné palivo	400	400	400
Plynné palivo a zkapalněný plyn	500	500	500

Specifické emisní limity pro pístové spalovací motory o celkovém jmenovitém příkonu vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW platné do 31.12.2017 jsou uvedeny v tabulce 2.2 části II přílohy č. 2 vyhlášky č. 415/2012 Sb., zde jsou uvedeny v tabulce 16.

Tabulka 16: Specifické emisní limity pro pístové spalovací motory o příkonu od 0,3 MW do 50 MW platné do 31.12.2017.

Druh pístového spalovacího motoru	Druh paliva	Specifické emisní limity NO <sub>x</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]		
		0,3 - 1 MW	1 - 5 MW	> 5 MW
Plynový motor	Kapalné palivo	500	500	500
	Zemní plyn a degazační plyn	500	500	500
	Plynné palivo obecně	1000	500 1000 <sup>3)</sup>	500
Dieselový motor	Kapalné palivo	4000	500 600 <sup>2)</sup> 4000 <sup>3)</sup>	500 600 <sup>2)</sup> 2000 <sup>3)</sup>
	Zemní plyn a degazační plyn <sup>1)</sup>	4000	500 4000 <sup>3)</sup>	500 2000 <sup>3)</sup>
	Plynné palivo obecně	4000	500 4000 <sup>3)</sup>	500 2000 <sup>3)</sup>

*Poznámka:*

- 1) Se vstřikovacím zapalováním.
- 2) Platí pro těžký topný olej.
- 3) Platí pouze pro pístové spalovací motory, jejichž stavba či přestavba byla zahájena před 17.5.2006.

Specifické emisní limity pro plynové turbíny o celkovém jmenovitém příkonu vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW platné od 1.1.2018 jsou uvedeny v tabulce 3.1 části II přílohy č. 2 vyhlášky č. 415/2012 Sb., zde jsou uvedeny v tabulce 17.

Tabulka 17: Specifické emisní limity pro plynové turbíny o příkonu od 0,3 MW do 50 MW platné od 1.1.2018.

Druh paliva	Specifické emisní limity NO <sub>x</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]		
	0,3 - 1 MW	1 - 5 MW	5 - 50 MW
Kapalné palivo	300	300	300
Plynné palivo a zkapalněný plyn	250	50	50

Specifické emisní limity pro plynové turbíny o celkovém jmenovitém příkonu vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW platné do 31.12.2017 jsou uvedeny v tabulce 3.2 části II přílohy č. 2 vyhlášky č. 415/2012 Sb., zde jsou uvedeny v tabulce 18.

Tabulka 18: Specifické emisní limity pro plynové turbíny o příkonu od 0,3 MW do 50 MW platné do 31.12.2017.

Celkový jmenovitý tepelný příkon	Specifické emisní limity NO <sub>x</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]
0,3 - 5 MW	350
> 5 MW	300

V části II přílohy č. 8 vyhlášky č. 415/2012 Sb. jsou uvedeny specifické emisní limity a technické podmínky pro ostatní stacionární zdroje. Pro většinu zdrojů v průmyslové výrobě se jedná o limit NO<sub>x</sub> do 400 mg/m<sup>3</sup>.

#### 4.4 Porovnání emisních limitů NO<sub>x</sub> stávajícího a předchozího zákona

Z uvedených tabulek je zřejmé, že implementace směrnice EU do zákona ČR přináší výrazné zprůsnění emisních limitů. Nový zákon se zaměřuje především na největší zdroje znečištění, to znamená spalovny nad 50 MW tepelného příkonu. V ČR jsou mezi těmito zdroji zastoupeny systémové elektrárny, teplárny CZT (centrální zdroje tepla) a podniková energetika v počtu asi 110 zařízení. Z nich na možnost využít přechodné období k zavedení emisních limitů



dosáhne jen malá část tepláren CZT do tepelného příkonu 200 MW (asi 40 zařízení), tzn. nejmenších tepláren, pro něž jsou finanční náklady spojené s plněním emisních limitů nejtvrďší zátěží. Ostatní zařízení budou formou klesajících emisních limitů nucena začít výrazně snižovat emise počínaje rokem 2016. V tomto roce čeká většinu největších zdrojů znečišťujících látek zpřísnění limitů až na úroveň jedné třetiny limitů stávajících. Jedná se o prakticky stejnou úroveň, kterou musely podle předešlého zákona splňovat pouze nejmodernější zařízení zahajující provoz po roce 2002. Z toho vyplývá nutnost rozsáhlých úprav směrem k redukci NOx u starších spaloven, což je jeden z cílů zákona. V roce 2020 pak budou muset plnit emisní limity na úrovni nejlepších dostupných technologií.

Zákon dále ukládá postupně (do roku 2022) odstavovat zastaralé kotle v domácnostech. U těchto zařízení byl zvýšen tepelný příkon pro kategorizaci z 200 KW na 300 kW, byly sníženy emisní limity a došlo k nastavení klasifikace kotlů na tři třídy. Posunutí kotle ze dvou prvních tříd si vyžádá investice v rozmezí 25-60 tisíc Kč, ta se nevyhne asi 500 tisícům domácností.

Nakonec zákon také předpokládá a umožňuje zpřísnění emisních limitů v rámci individuálních povolení provozu. Obrázek 19 znázorňuje srovnání emisních limitů obou zákonů.

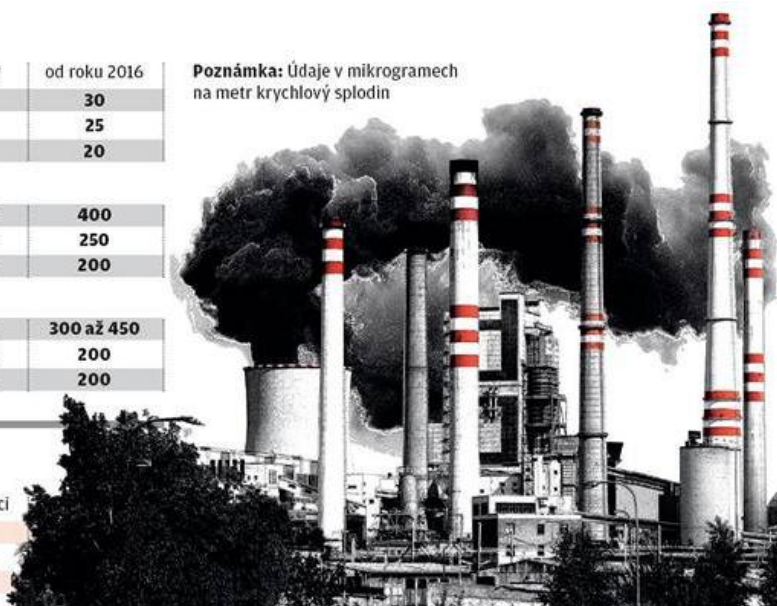
### PŘÍSNĚJŠÍ EMISNÍ LIMITY

<b>Tuhé znečišťující látky</b>	současný stav	od roku 2016
Uhelný blok (příkon 50-100 MW)	50 až 100	30
Uhelný blok (příkon 100-300 MW)	50 až 100	25
Uhelný blok (příkon nad 300 MW)	50 až 100	20
<b>Oxid siřičitý</b>		
Uhelný blok (příkon 50-100 MW)	500 až 2000	400
Uhelný blok (příkon 100-300 MW)	500 až 2000	250
Uhelný blok (příkon nad 300 MW)	400 až 1200	200
<b>Oxidy dusíku</b>		
Uhelný blok (příkon 50-100 MW)	400 až 600	300 až 450
Uhelný blok (příkon 100-300 MW)	400 až 600	200
Uhelný blok (příkon nad 300 MW)	400 až 600	200

**Poznámka:** Údaje v mikrogramech na metr krychlový spalin

### Příklad – obnova uhelné elektrárny Prunéřov II

Příkon nad 300 MW	současný stav	po rekonstrukci
Tuhé znečišťující látky	23	10
Oxid siřičitý	475	150
Oxidy dusíku	547	200



Obr. 19: Stručný přehled změn emisních limitů a příklad jejich aplikace [x2].

## 5 Metody snižování NOx

Metod pro snižování NOx ze spalín existuje v současné době celá řada. Každá z nich se dá zařadit do jedné ze dvou skupin podle toho, jakým způsobem ke snižování emisí dochází [12]:

**primární opatření** - snižují tvorbu NOx úpravou spalovacího procesu

**sekundární opatření** - odstraňují ve spalínách část již vzniklých NOx

Primární a sekundární opatření se zcela liší ve způsobu konstrukce, chodu a nákladech spojených na jejich zřízení. Pokud primární opatření nedosáhnou očekávaného snížení emisí oxidů dusíku nebo je jejich konstrukce znemožněna, je přistoupeno ke snižování NOx pomocí sekundárních opatření.

### 5.1 Primární opatření

Cílem primárních opatření je zamezit vzniku NOx v průběhu spalování omezením faktorů, který jej podporují. Konstrukční řešení primárních technik je jednoduché, z toho důvodu se jich ve velké míře využívá při zřizování nových stacionárních emitů NOx. Aplikace primárních opatření na již stávající zařízení může být neproveditelná z důvodu nadměrného zásahu do architektury zařízení i přesto, že nekladou velké nároky na prostor. Často se uplatňuje kombinace více metod naráz. Nevýhodou primárních opatření je jejich vysoká pořizovací cena a v některých případech nízká účinnost. Ta se pohybuje v mezích 10 - 70 %. Základní rozdělení těchto metod je vidět na obrázku 20.



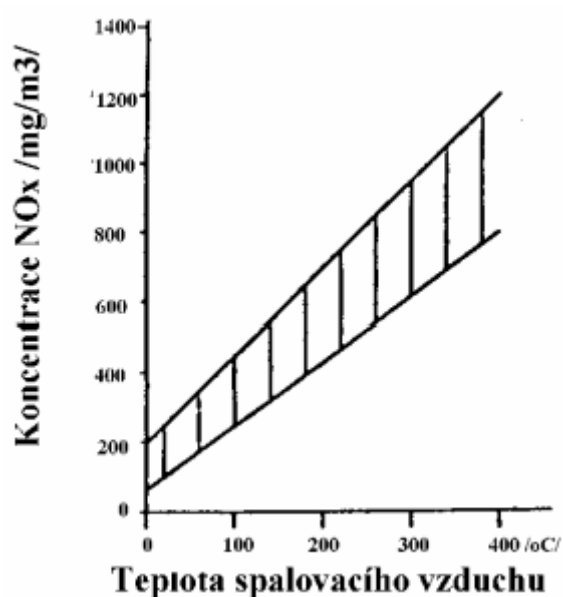
Obr. 20: Rozdělení primárních opatření ke snižování produkce NOx při spalování[12]

#### 5.1.1 Vícetupňové spalování

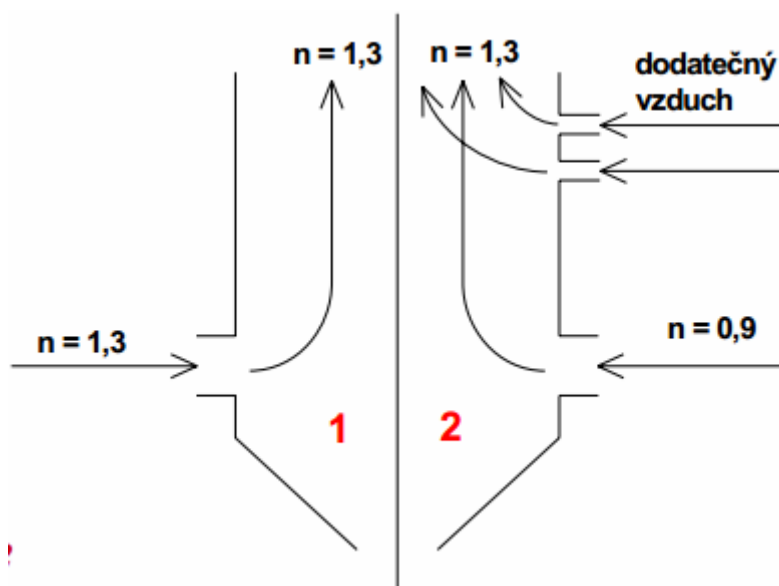
Jedná se o skupinu metod snižování NOx, které mají společné především místo působení a to v celém prostoru spalovací komory. Metody jsou to konstrukčně jednoduché a využívají se především u vytopen a tepláren. Nejvíce rozšířenými z těchto opatření jsou stupňovitý přívod spalovacího vzduchu a stupňovitý přívod paliva. Oba mají za cíl snížení teploty ve

spalovacím prostory a rozfázování spalovacího procesu. Závislost produkce NOx na teplotě spalovacího vzduchu je vidět na obrázku 21.

Metoda stupňovitého přívodu vzduchu spočívá v ovlivnění množství a distribuci kyslíku, který vstupuje do hoření a je výrazným faktorem při tvorbě oxidů dusíku. Zakládá se na vytvoření dvou spalovacích zón. V primární zóně probíhá hoření s nedostatkem kyslíku ( $\alpha=0,9$ ). V sekundární zóně je přebytek kyslíku ( $\alpha=1,3$ ), aby došlo k úplnému spálení. V primární zóně tímto mechanismem vznikají podstechiometrické podmínky, což vede ke snížení extrémů teplot a snížení produkce NOx. V sekundární zóně pak palivo dohořívá opět za snížené teploty. Poměr vzduchu proudícího do primární a sekundární zóny je asi 70% na 30% [10]. Toto opatření se využívá hlavně ke snížení vzniku palivových NOx, ale částečně omezuje i vznik termického NO.



Obr. 21: Závislost koncentrace NOx na teplotě předehřátí spalovacího vzduchu [14].

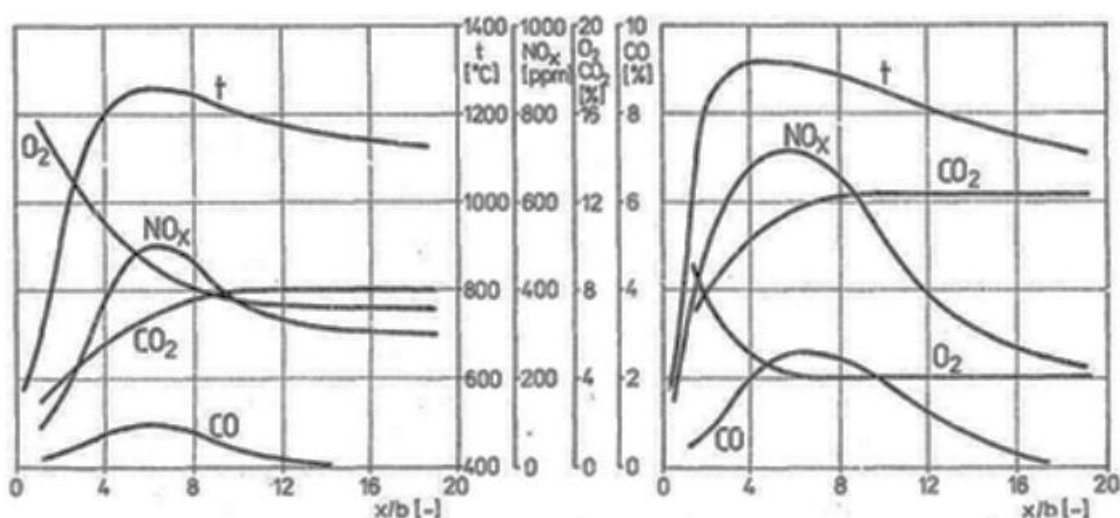


Obr. 22: Znázornění metody stupňovitého přívodu vzduchu [9].

Při spalování v první zóně při součiniteli přebytku vzduchu  $\alpha=0,9$  dojde k rychlejšímu zapálení paliva. Tím se zvýší teplota plamene v blízkosti hořáku. Následuje pokles teploty vlivem odvodu tepla do stěn místa spalování. Nákres metody je uveden v obrázku 22. Díky nedostatku kyslíku v první fázi spalování dojde ke zvýšené tvorbě oxidu uhelnatého (CO) (obrázek 23). Jeho redukční účinky na produkovaný NO jsou dané rovnicí [13]:



Podobným mechanismem působí i další nevyhořelé uhlovodíky. Díky tomu klesá koncentrace NO již během spalování.



Obr. 23: Vliv snížení přebytku vzduchu na tvorbu oxidů dusíku (NO<sub>x</sub>), kde  $x/b$  je poměr vzdálenosti od plamene [13].

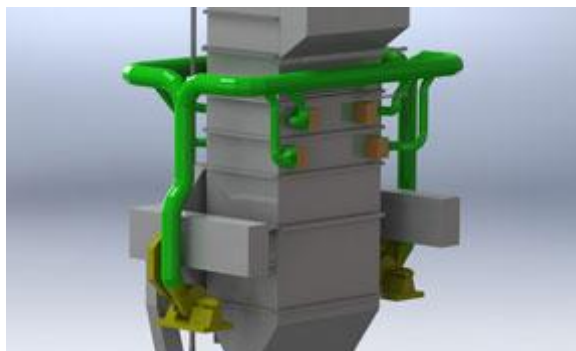
Tento způsob spalování je podstatou speciálních hořáků na nízký obsah NO<sub>x</sub>. Nestechiometrické spalování se může zavádět s určitými úpravami i u stávajících systémů. Nevýhodou je zde nestabilita plamene. Úpravy spočívají v rozdělení funkce původně shodných hořáků [14]:

**nastavení hořáků** - první řadou hořáků přivádíme palivo s podstechiometrickým množstvím vzduchu, druhou řadou palivo s přebytkem vzduchu

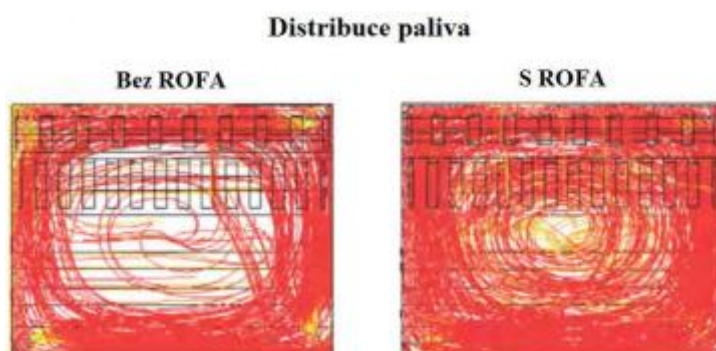
**hořáky mimo provoz** - podstechiometrické množství vzduchu a paliva se zavádí větším množstvím hořáků, ostatní hořáky přivádí pouze vzduch potřebný ke spálení

**zavádění vzduchu nad hořák** - nejefektivnější možnost, snížení produkce NO<sub>x</sub> až o 30%

Vylepšená verze této metody funguje na principu vhánění spalitelného vzduchu do místa hoření vysokou rychlostí pomocí asymetrických trysek (ROFA) (obrázek 24). Dochází ke vzniku víru směsy paliva vzduchu a spalin, což má za následek rovnoměrné rozložení paliva (obrázek 25).



Obr. 24: 3D model systému ROFA Nalco Mabotec (zelená část) pro kotel na uhlí [19].



Obr. 25: Distribuce paliva v zařízení bez systému ROFA a se systémem [20].

Metoda stupňovitěho přívodu paliva má podobný princip jako metoda stupňovitěho přívodu vzduchu. Do horní části ohniště je přiváděno sekundární palivo a tím je zajištěna dodatečná tvorba CO. Následně dochází k dalšímu snížení produkce NO<sub>x</sub> v průběhu hoření. V procesu hoření v druhé zóně může být použito palivo základní nebo je možné použít zemní plyn, případně odpadní plyny s výrazným obsahem CO (vysokopecní plyn).

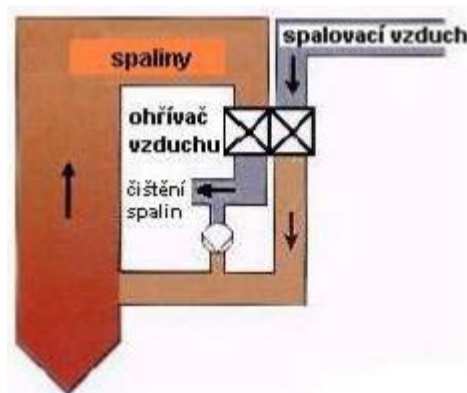
Variantou k této metodě je takzvaný Reburning. Jedná se o nástřik paliva a vzduchu nad zónu hoření, kde je teplota spalin nižší. Na rozdíl od předchozích metod využívá Reburning tři spalovacích zón, tím dosahuje redukce NO<sub>x</sub> 30-70% v závislosti na palivu a vlastnostech kotle. Metoda Reburning není vhodná pro stávající zařízení. Vyžaduje totiž velkokapacitní komory k zajištění maximálního spálení uhlíkových sloučenin. Při výstavbě nových spaloven je ovšem tato metoda preferována [12].

### 5.1.2 Recirkulace spalin

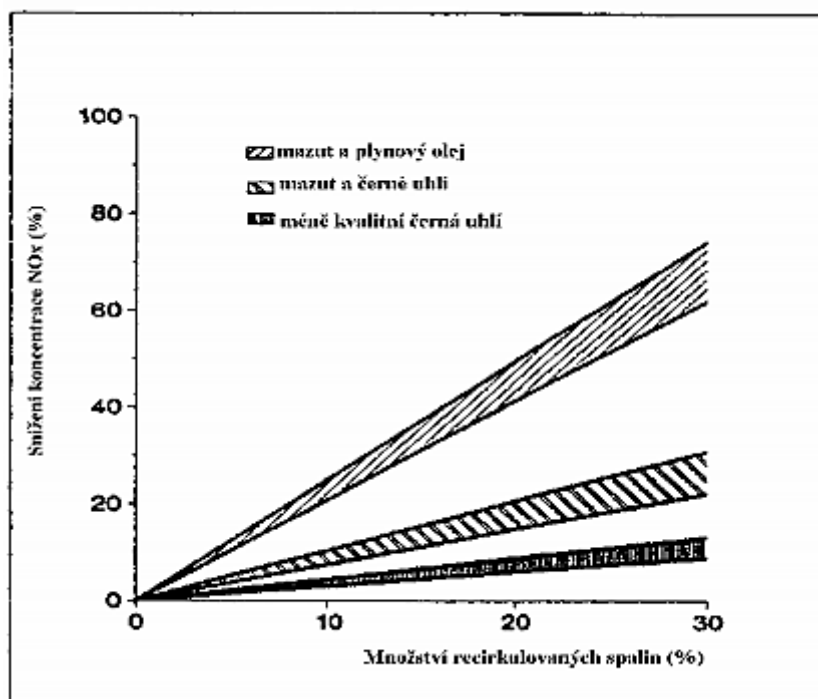
Princip redukce oxidů dusíku metodou recirkulace spalin je založen na chlazení plamene stejně jako je tomu u metody vícestupňového spalování. Dochází ke snížení obsahu kyslíku ve spalovací zóně a snížení teplotního maxima plamene. Účinnost této metody převyšuje ostatní obdobná opatření, lze jí však použít pouze v případě vysokoteplotního spalování. Závisí především na druhu a kvalitě paliva.

Část spalin je odvedena ze spalovací komory a pomocí ventilátoru je dopravena k sání hořáku nebo rovnou zpět do místa hoření. Návrh této metody je uveden v obrázku 26. Množství recirkulovaných spalin by se mělo pohybovat do 30 % (obrázek 27). Při překročení tohoto

množství je plamen již nestabilní. U aplikace této metody na starší kotle musí být brán zřetel na vliv zvýšeného průtoku, změny přestupu tepla a z nich plynoucí možné dopady. V těchto případech by nemělo recirkulovat více než 10 % spalin [12].



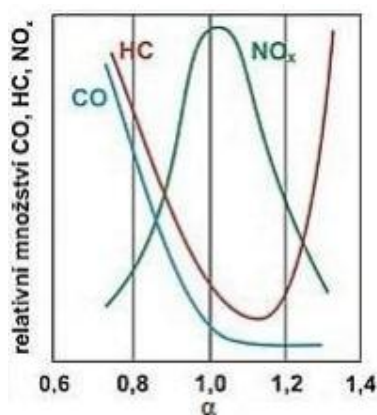
*Obr. 26: Znázornění vnější recirkulace spalin [12].*



*Obr. 27: Závislost snížení koncentrace NOx na množství recirkulovaných spalin pro jednotlivá paliva [21].*

Názornou závislost relativního množství uvolňovaných emisí na sníženém obsahu spalovacího vzduchu v kotli pomocí metody recirkulace spalin představuje obrázek 28.





Obr. 28: Závislost součinitele spalovaného vzduchu na relativním množství emisí CO, HC, NOx [22].

### 5.1.3 Metody na principu předehřívání vzduchu

Předehřívání spalovatelného vzduchu před vháněním do hořáků se dnes již stalo běžnou praxí. Metod založených na tomto principu existuje celá řada a obecně mají za cíl zvýšení efektivnosti a ekonomičnosti provozu při udržení nebo snížení úrovně produkovaných oxidů dusíku. Za povšimnutí stojí metody HiTAC (spalování s vysoce předehřátým vzduchem) a FLOX (bezplamenná oxidace).

Za použití dvou spojených hořáků u metody HiTAC dokáží regenerátory energie předehřát vstupující vzduch až na teplotu o 100-150°C nižší, než je teplota v kotli. Tím je možné ušetřit až 60% paliva. Při současných výzkumných trendech využití metody HiTAC je možné očekávat výrazný posun směrem ke snižování emisí NOx. Využít se dá především schopnost předehřátého vzduchu podporovat hoření i při nižším obsahu kyslíku, rovnoměrném teplotním toku a zvýšené teplotě spalovacího prostoru. Oxid dusnatý se při této metodě tvoří zejména v krátké vzdálenosti od trysky. To poukazuje na výskyt promptního NO [23].

### 5.1.4 Požadavky při zavádění primárních opatření

Aplikace primárních opatření u stávajících ale i nových zařízení je závislá na množství provozních podmínek stejně tak jako na typu a kvalitě paliva, aby byl zajištěn bezpečný a bezporuchový provoz. Při zavádění primárních opatření se mohou vyskytovat tyto jevy [13]:

- nestabilita plamene v hořáku
- nárůst emisní koncentrace CO
- koroze a abraze (vlivem redukční atmosféry)
- struskování a tečení popela v ohništích
- nedostatečné vyhoření paliva (vlivem sníženého obsahu O<sub>2</sub>)
- tvorba sazí u kapalných paliv
- změny na ekonomizéru a předehříváku páry

Z těchto důvodů je před aplikací vždy nutné provést experimentální ověření, měření teplotních a koncentračních polí v ohništi, sledování stupně vyhoření paliva a hodnocení tvorby nánosů. Tabulka 19 obsahuje rozdělení základních typů primárních metod spolu s jejich výhodami, nevýhodami a účinností.

Tabulka 19: Přehled primárních metod snižování oxidů dusíku a jejich charakteristika [11].

Metoda	Výhody	Nevýhody	Snižování tvorby NOx [%]	
			průměrné	max.
<b>Provoz se sníženým přebytkem vzduchu</b>	Jednoduché, možné zvýšení účinnosti, použitelné u všech typů spalovacích zařízení	vzrůst emisí CO, možné zanášení struskování, koroze zvětšení mechanického nedopalu snížení stability hoření	16 až 20	25 až 30
<b>Provoz s nižší teplotou ohřátého vzduchu</b>	jednoduché	možné snížení účinnosti snížení stability hoření použitelné pouze u některých kotlů a paliv	5 až 20	10 až 25
<b>Vytvoření redukčních zón</b> a) spodní hořáky pracují s bohatou směsí, horní s chudou směsí b) vyřazení horních hořáků z provozu a jejich použití jako vzduchových trysek	jednoduché	a) pouze kotlů s hořáky v horizontálních rovinách nebezpečí nedopalu	15 až 25	25 až 35
	jednoduché	b) možné pouze u některých kotlů nebezpečí nedopalu	20 až 20	30 až 40
<b>Vzduchové trysky nad hořáky (OFA)</b>	účinné	riziko vysokoteplotových korozi, struskování, možnost snížení účinnosti, nákladné	15 až 35	35 až 50
<b>Hořáky s nízkou produkcí NOx</b>	účinné	nutnost přesné regulace nebezpečí snížení účinnosti	20 až 40	40 až 60
<b>Stupňování přívodu paliva</b>	účinné, žádný negativní vliv na spalovací zařízení efektivní v širokém rozsahu výkon	nutnost přesné regulace nákladné, možné jen u kotlů větších výkonů	20 až 35	35 až 50
<b>Recirkulace spalín</b>	účinné, zejména u zemního plynu	nákladné, snížení stability hoření, změna sdílení tepla v kotli	15 až 30	uhlí 20 olej 45 plyn 70

## 5.2 Sekundární opatření

Sekundární opatření se využívají k odstraňování již vzniklých oxidů dusíku ze spalín. Často se tedy kombinují s primárními metodami s cílem maximální redukce NOx. Princip většiny sekundárních opatření je založen na vstřikování redukčního činidla do prostoru spalín, které reaguje s oxidy dusíku za vzniku molekulárního dusíku. Nejvíce rozšířenou metodou je selektivní redukce. Rozdělujeme ji na nekatalytickou (SNCR) a katalytickou (SCR). Oba typy selektivní redukce jsou podrobně popsány dále v textu.

V současné době procházejí vývojem takzvané simultánní metody, s jejichž pomocí je možné odstraňovat ze spalín zároveň oxidy dusíku a oxidy síry. Základní dva typy simultánních metod jsou suché a mokré vypírky. Mokré vypírky jsou v současnosti více využívány a fungují na principu navázání znečišťujících látek na kapalinu a následný odvod a filtraci. Nevýhodou metody je, že přečištěné spaliny mají nízkou teplotu a musí se před vstupem do komína přehřívat, dále je nutné čistit odpadní vody vycházející z tohoto procesu.



**Výhody sekundárních metod [10]:**

- vysoká účinnost odstranění NO<sub>x</sub> ze spalín (až 90%)
- nezávislost systému na konstrukci spalovny
- nízké prostorové nároky
- nízké provozní náklady (s výjimkou redukčního činidla)

**Nevýhody [10]:**

- nutnost likvidace odpadního produktu u mokrých vypírek
- investiční náklady

**6 Selektivní redukce**

Metoda selektivní redukce využívá redukčního činidla na přeměnu oxidů dusíku na molekulární dusík a vodu. Za selektivní ji označujeme z toho důvodu, že činidla na bázi dusíku reagují především s oxidy dusíku a pouze výjimečně s jinými sloučeninami. Neselektivní redukce prakticky nemají význam, jelikož kyslík je reaktivnější než NO a bylo by tedy třeba nejdříve zredukovat veškerý O<sub>2</sub> ve spalínách. Jako nejběžnější redukční činidlo se používají čpavek, močovina, kyselina kyanurová a další sloučeniny obsahující iont NH<sub>2</sub><sup>-</sup>. Vzdušný kyslík vstupuje do procesu jako sloučenina navazující vodík, pak reakce probíhají podle vzorců pro jednotlivá redukční činidla [24]:

se čpavkem za přístupu vzduchu:



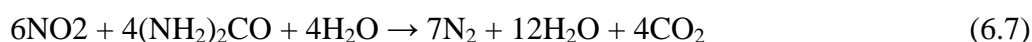
se čpavkem bez přístupu vzduchu:



s močovinou ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO) za přístupu vzduchu:



s močovinou ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO) bez přístupu vzduchu:



mohou se vyskytnout i nežádoucí reakce:





## 6.1 Selektivní nekatalytická redukce (SNCR)

Selektivní nekatalytická redukce je často používaná metoda redukce NO<sub>x</sub> ze spalín. Redukční činidlo je vstřikováno ihned za spalovací komoru, reakce tak probíhají za teplot 850 - 1100°C. Jako nosič redukčního činidla se nejčastěji využívá stlačený vzduch, pára a voda. V současnosti jsou nejběžnějšími typy SNCR [25]:

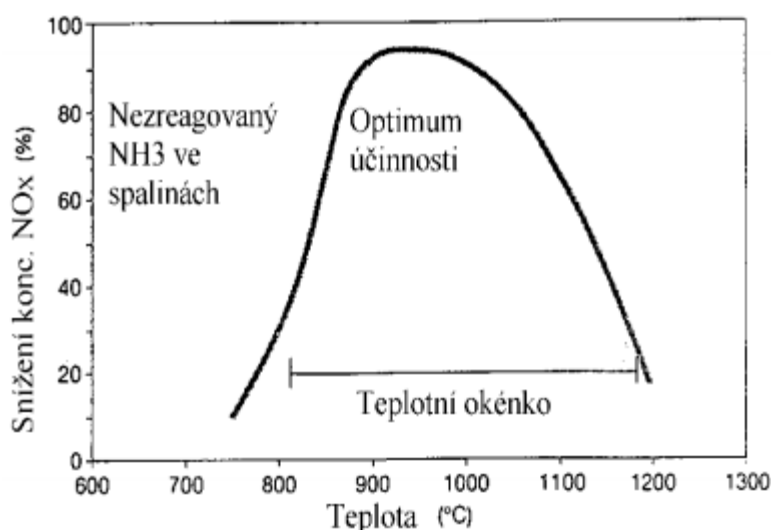
**proces DeNO<sub>x</sub>** - jako činidlo se používá amoniak (NH<sub>3</sub>) nebo častěji vodný roztok hydroxidu amonného (NH<sub>4</sub>OH)

**proces NO<sub>x</sub>OUT** - jako činidlo se využívá močovina (NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>)

**proces RAPRENO** - jako činidlo se využívá kyselina kyanurová ((HOCN)<sub>2</sub>)

### 6.1.1 Role teploty u SNCR

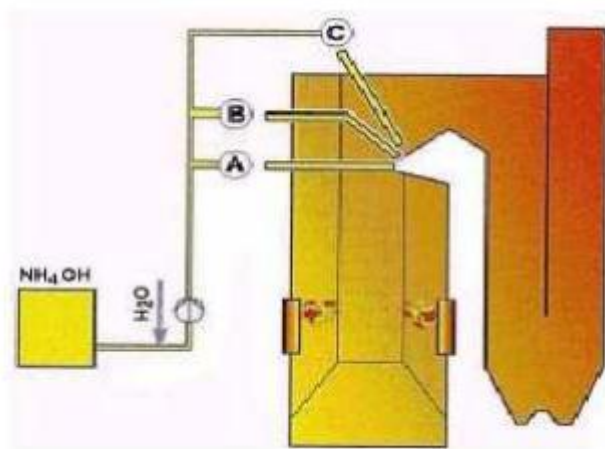
Teplotní rozsah umožňující proces SNCR je značně závislý především na použitém redukčním činidle ale i na dalších vlivech (obrázek 29). Dodržení ideální teploty v místě nástřiku je u této metody kritické, jelikož při nižších teplotách probíhají redukční reakce velmi pomalu a za vyšších teplot jsou nahrazovány nežádoucími oxidačními reakcemi amoniaku za vzniku NO (rovnice 4.10).



Obr.29: Závislost účinnosti SNCR na teplotě spalín [14].

Nedodržení ideálních teplot má za následek také neefektivní využití činidla pro vznik molekulárního dusíku (4.8). Kontrolu nad teplotou redukčních reakcí podmiňuje perfektní

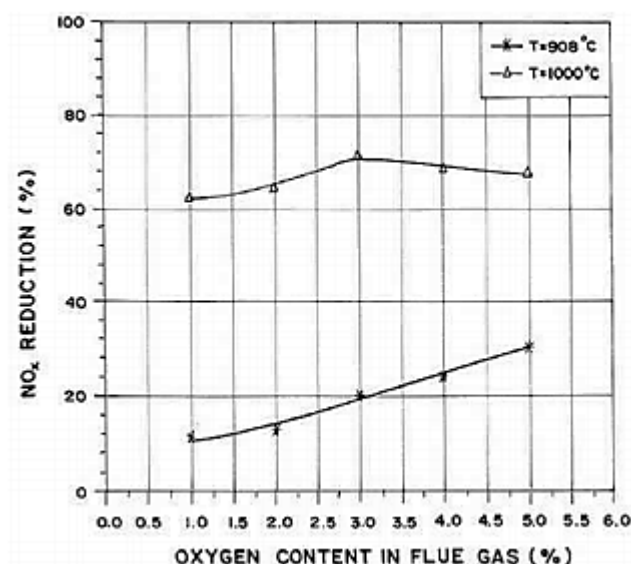
znalost teplotního profilu pece. Činidlo je pak dávkováno přesně do míst s ideální teplotou. K tomu slouží série dávkovacích trysek rozmístěných v různých pozicích podél spalovací trasy (obrázek 30).



Obr. 30: Znázornění procesu SNCR s nástřikem činidla v různých úrovních [12].

### 6.1.2 Další faktory ovlivňující SNCR

Významným faktorem ovlivňujícím proces SNCR je vzdušný kyslík. Jak se zřejmě z rovnic, k redukčním reakcím by bez molekulárního O<sub>2</sub> nemohlo docházet. Vliv kyslíku je zvýšený při reakcích probíhajících v teplotách okolo 900°C. Zde existuje přímý vztah mezi účinností SNCR a obsahem O<sub>2</sub> [21]. Při reakcích na horní hranici teplotního okénka SNCR je vliv kyslíku snížený. Naopak zde podporuje průběh nežádoucích reakcí. Tyto závislosti jsou vidět na obrázku 31.

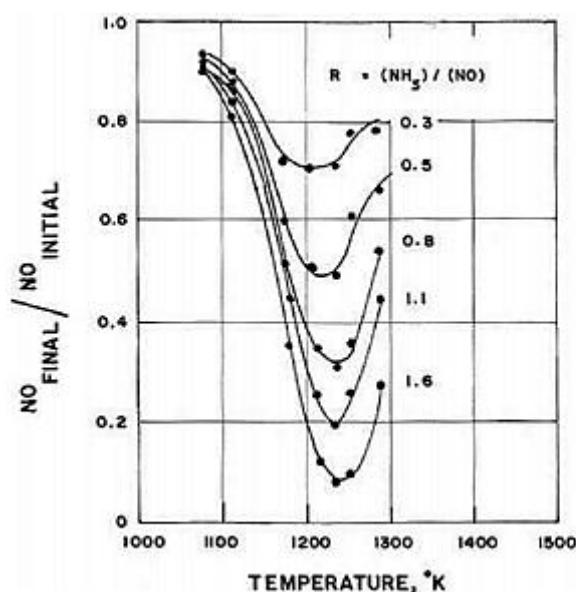


Obr. 31: Závislost redukce NOx na podílu kyslíku ve spalínách pro jednotlivé teploty [26].

Dalším důležitým faktorem je samotné množství činidla vstupujícího do procesu spalování. To je vyjádřeno jako molární poměr redukčního činidla a oxidů dusíku. Pro amoniak je tedy molární poměr (R) dán vstahem:

$$R = \text{NH}_3/\text{NO}_x \quad (6.12)$$

Jak je vidět z obrázku 32, nejlepších výsledků redukce NO<sub>x</sub> je dosahováno při molárním poměru 1,6. Při vyšším poměru dochází již jen k nepatrnému nárůstu účinnosti SNCR. V praxi ovšem musíme počítat s nedokonalým promísením činidla a jeho krátkou dobou setrvání v oblasti potřebného teplotního rozmezí, která činí 0,2 - 0,5 sek. Běžně se tak využívá molární poměr v rozmezí 1,5 - 2,5 [27].



Obr. 32: Závislost účinnosti SNCR na teplotě pro jednotlivé molární poměry (R) [21].

Využitelnost SNCR závisí jak na účinnosti procesu tak i na velikosti teplotního okna ve kterém probíhá. Faktorem, který ovlivňuje právě rozmezí teplot reakcí, je aplikace aditiv. Jako aditiva nejčastěji figurují uhlíkové a sodíkové sloučeniny nebo vodík. U posledního jmenovaného dochází k posunutí teplotního okna asi o 150°C níže [21].

### 6.1.3 Použití SNCR

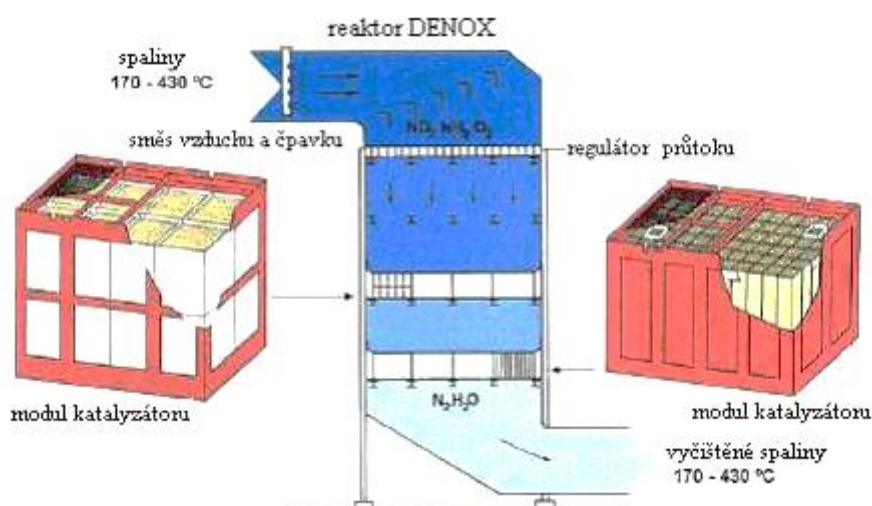
Celý systém redukce NO<sub>x</sub> metodou SNCR lze snadno namontovat na většinu stávajících spaloven. Je prostorově nenáročný a to i v případě potřeby několikanásobného nástřiku. Má účinnost do 60%, takže je vhodné jej využít jako doplňkové opatření k jedné z primárních metod [21]. Investiční náklady činí asi 20% nákladů spojených s SCR, provozní náklady jsou také značně sniženy.

S metodou jsou ovšem spojeny i negativní charakteristiky, které mohou její použití limitovat. U SNCR dochází k nárůstu emisní koncentrace CO, což může být problematické ve vztahu k legislativě. Redukční atmosféra může především u starších zařízení způsobit korozi ohniště. S redukčním procesem souvisí i snížený obsah kyslíku v prostoru spalování, což může mít za

následek nedostatečné vyhoření paliva. A díky vysoké potřebné teplotě mohou vznikat nánosy na stěnách.

## 6.2 Selektivní katalytická redukce (SCR)

Selektivní katalytická redukce je nejrozšířenější sekundární opatření ke snižování NO<sub>x</sub> ze spalin u velkých spalovacích zařízení. Tato metoda vznikla jako odpověď na vysokou energetickou náročnost redukčních reakcí u SNCR s cílem zvýšit její účinnost a aplikovatelnost v různých teplotách. SCR toho dosahuje využitím katalyzátorů, což jsou látky, které vstupují do redukčních reakcí spolu s činidlem a napomáhají jejich průběhu. Katalyzátory vychází z procesu v nezměněné podobě. Jako redukční činidlo se opět využívá amoniak, močovina a další látky. Ty jsou vstřikovány do do proudu spalin o teplotě 170 - 510°C [12]. Následně se při kontaktu s katalyzátorem spustí redukční reakce. Návrh zařízení SCR je vidět na obrázku 33.



Obr. 33: Schéma uspořádání reaktoru pro proces SCR, znázornění modulů [12].

### 6.2.1 Katalyzátory v procesu SCR

Jako katalyzátory se používají tyto látky [28]:

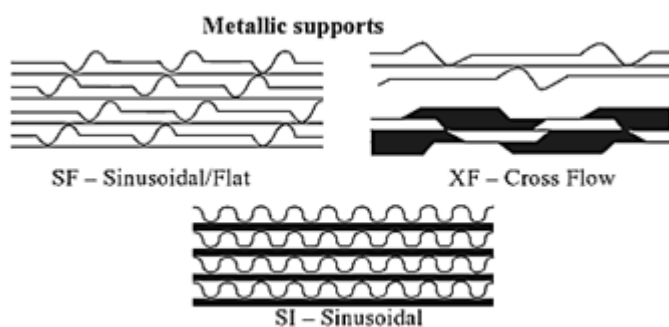
**drahé kovy** - platina  
pro nízké teploty 177 - 288°C

**oxidy železitých kovů** - titan, vanad, wolfram, molybden  
pro střední teploty 260 - 427°C

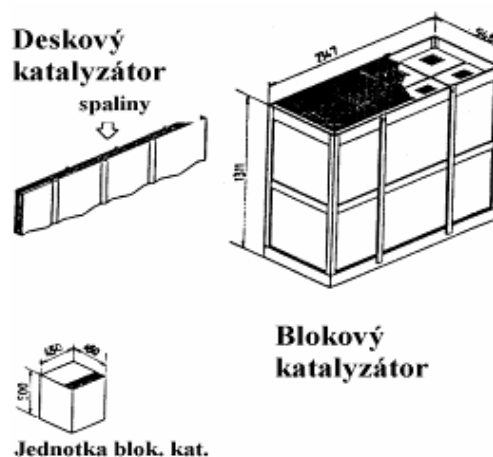
**zeolity** - krystalické, vysoce porézní, přírodní nebo syntetické aluminosilikáty  
pro vysoké teploty 455 - 594°C

**aktivní uhlí** - černé nebo hnědé uhlí s inertními prvky  
pro teploty 100 - 220°C, při vyšších teplotách je nestabilní

Katalyzátory se vyrábí ve formě kuliček a pelet, ty se poté uzamykají do pláství, desek nebo bloků. Katalyzátor v plástvích je oddělen kovovými nebo keramickými podložkami, v deskách je umístěn v kovové mříži. Celá struktura se vloží do modulů navržených pro konkrétní spalovnu. Velikost a počet modulů závisí na druhu katalyzátoru a provozních podmínkách. Názorné nákresy systémů vkládání katalyzátorů jsou na obrázku 34, 35 a 36. Životnost katalyzátorových modulů se dnes odhaduje na 6 - 10 let při spalování uhlí a 8 - 12 let v případě oleje a plynu. Garantovaná životnost je zatím jen 3 roky [12].



Obr. 34: Konstrukce katalyzátorů [29].



Obr. 35: Uchycení katalyzátorů [21].



Obr. 36: Detail náplně části katalyzátorového modulu [9].

#### 6.2.1.1 Katalyzátory na bázi oxidu titaničitého

Oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ) se využívá jako nosič katalyzátorů pro svoji odolnost vůči oxidu uhličitému ( $\text{CO}_2$ ) a vysokou aktivitu. V průmyslu jsou nejčastěji zastoupeny katalyzátory  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  a  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ . Zvláště účinný je pak ten obsahující vrstvu vanadu a wolframu na nosiči tvořeném  $\text{TiO}_2$ .  $\text{V}_2\text{O}_5$  vstupuje do procesu jako aktivní součást katalyzátoru při redukci NOx,  $\text{WO}_3$  zvyšuje aktivitu a tepelnou stabilitu. Nosná část představuje asi 90% katalyzátoru [21].

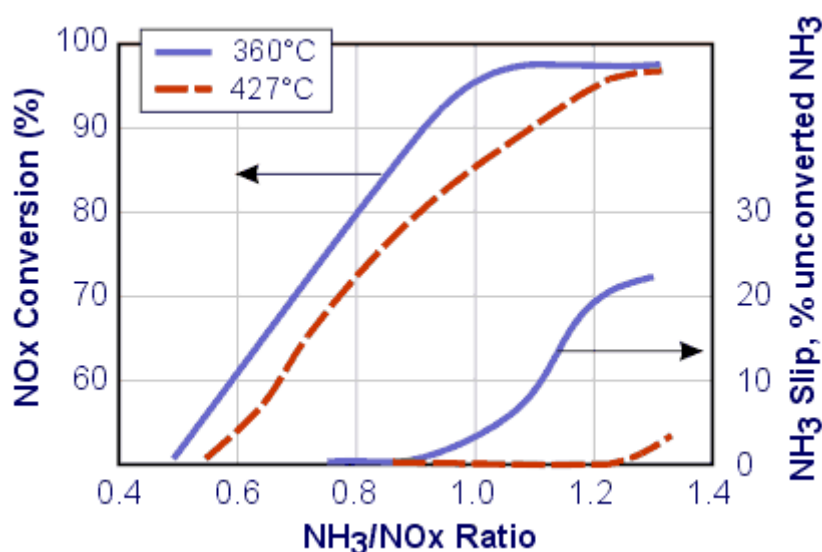
#### 6.2.1.2 Zeolitové katalyzátory

Díky vysoké poréznosti zeolitového katalyzátoru dochází k preselekcí molekul, kdy se do aktivního centra dostanou přes póry především částice NOx,  $\text{NH}_3$  a  $\text{O}_2$  figurující v redukčním

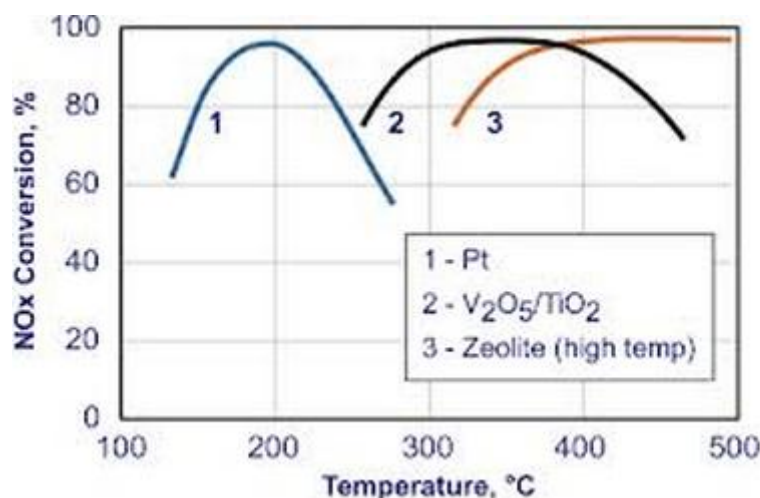
procesu [21]. Povrch katalyzátoru je dále schopný absorbovat určité množství amoniaku, což je výhodné ve snaze potlačit nepříznivé jevy spojené s SCR, které jsou popsány dále.

## 6.2.2 Faktory ovlivňující SCR

Faktory ovlivňující SCR se ve velké míře shodují s faktory ovlivňujícími SNCR. Proces je opět velmi závislý na molárním poměru mezi redukčním činidlem a NO<sub>x</sub> (obrázek 37), stejně tak tu hraje roli i koncentrace O<sub>2</sub>. Teplota spalin má opět jistý vliv na účinnost, ale ne tak velký jako je tomu u SNCR. Aktivita jednotlivých katalyzátorů nabývá maxima přibližně uprostřed teplotního okna, dále klesá s přibývajícím nežádoucími reakcemi amoniaku. Diagram teplotních oken pro jednotlivé katalyzátory je na obrázku 38. K rozšíření teplotního okna se používají oxidy WO<sub>3</sub> a MoO<sub>3</sub>.



Obr. 37: Graf závislosti účinnosti (NO<sub>x</sub> Conversion) a skluzu čpavku (NH<sub>3</sub> Slip) na poměru NH<sub>3</sub> / NO<sub>x</sub> (NH<sub>3</sub> / NO<sub>x</sub> Ratio) pro dvě různé teploty [30].



Obr. 38: Závislost účinnosti redukce NO<sub>x</sub> (NO<sub>x</sub> Conversion) na teplotě (Temperature) pro jednotlivé katalyzátory [30].

### 6.2.2.1 Způsob aplikace katalyzátoru

Způsob aplikace katalyzátoru je významný faktor stejně jako jeho množství. Jelikož je katalyzátor umístěn na povrchu nosného systému, využívá se konstrukcí s malými otvory, které mají největší celkovou plochu. Samotným nárůstem množství užitého katalyzátoru je možné zvyšovat účinnost jen do určité míry. Při nanesení více jak 400g/m<sup>2</sup> se již účinnost prakticky nezvyšuje a je třeba zvětšit aktivní plochu v modulech [12].

### 6.2.2.2 Vliv oxidu siřičitého

Vliv sloučenin vznikajících z paliva především pak oxidu siřičitého (SO<sub>2</sub>) je dán jejich schopností vázat se na katalyzátor a tím blokovat aktivní místa, na kterých probíhá SCR. Je zřejmé, že čím větší je podíl SO<sub>2</sub> ve spalínách, tím větší je jeho negativní dopad na účinnost procesu. SO<sub>2</sub> nejdříve reaguje s molekulovým kyslíkem za vzniku oxidu sirového (SO<sub>3</sub>), aby dále reagoval s amoniakem za vzniku sloučenin usazujících se na povrchu filtru, jak je popsáno v následujících rovnicích [21]:



## 6.2.3 Použití SCR

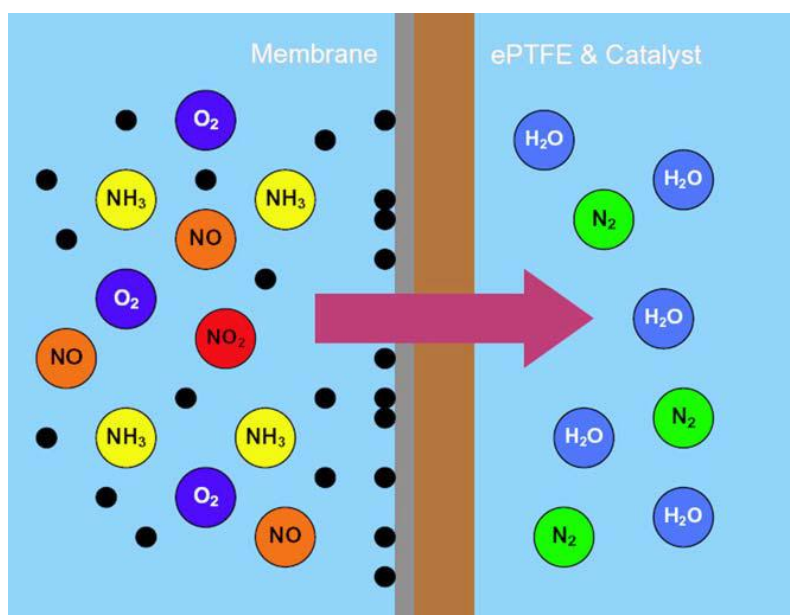
Hlavními dvěma specifiky metody SCR, které hrají roli při jeho využití, jsou teplotní rozsah redukčních reakcí a vysoká účinnost okolo 90% [12]. Zavádí se tedy u nových spaloven, kde nejsou aplikovány předchozí primární opatření, při požadavku splnění přísných emisních norem. Nízká teplota spalín proudících systémem dává prostor instalovat společně s SCR i další čistící zařízení sloužící např. k odsíření.

Dokombinování SCR do již stávajících zařízení je problematické, systém je totiž velmi náročný na instalaci a prostorové nároky. Stejně tak jsou výrazné i investiční a provozní náklady spojené s použitím katalyzátoru a jeho omezenou životností. Další nevýhodou snižujícími aplikovatelnost metody je průchod nezreagovaného čpavku ze systému (tzv. strhávání čpavku), který může být zapříčiněn vyšším molárním poměrem NH<sub>3</sub> nebo nedostatečnou provozní teplotou. Tento jev je nepřijatelný jak pro možnost vzniku sloučenin zanášejících aktivní oblasti katalyzátoru, tak pro možnost úniku látek podléhajících emisním limitům do životního prostředí.

## 6.2.4 Katalytická filtrace

Jedná se v podstatě o druh SCR, kdy je katalyzátor umístěn do látkových nebo keramických filtrů. Výsledkem je spojení dvou opatření do jednoho systému. Schéma katalytické filtrace je na obrázku 39. Katalyzátor zajišťuje odbourávání NO<sub>x</sub> metodou SCR a filtr zabraňuje průchodu tuhých znečišťujících látek. Katalytická filtrace bude díky tomu v budoucnu znamenat významnou alternativu ke stávajícím sekundárním opatřením. Výhodou použití látkového filtru je účinnost odbourávání popílku i NO<sub>x</sub> 95 %, nevzdrží ale takový teplotní rozsah jako filtr keramický [31].





Obr. 39: Náskres funkce látkového filtru u katalytické filtrace [31].

### 6.3 Využití v průmyslu

S problematikou dosažení úrovně produkce znečišťujících látek splňujících nové emisní limity úzce souvisí volba optimálních metod a technologií. Aplikace denitrifikačních procesů je spjata jednak s ekonomickou stránkou, jednak s širšími otázkami napojení na hospodářskou strukturu a dostupnou surovinovou základnu. Obecně je možné říci, že ekologické technologie vždy představují dodatečné zatížení výroby jak investičními, tak i provozními náklady. V nejbližším časovém období bude muset dojít k úpravám stávajícího provozu a později k rekonstrukci především u největších zdrojů znečišťujících látek, jako je energetika, aby byly schopny do roku 2016 dosáhnout emisního limitu NO<sub>x</sub> 200 mg.m<sub>N</sub><sup>-3</sup>. Cílem bude uplatnit v maximální míře primární opatření. Jejich účinnost zvláště ve spalovnách na pevná paliva však nepřekračuje 40 %. Většina stávajících zařízení nebude ani po aplikaci primárních opatření schopna plnit limit 200 mg.m<sub>N</sub><sup>-3</sup>, který nejčastěji znamená redukci NO<sub>x</sub> o 60 a více procent, proto bude nezbytné sáhnout i k realizaci sekundárních opatření.

#### 6.3.1 Primární opatření v průmyslu

Primární metody se samostatně zavádějí především v menších provozech, kde má jejich použití dostatečný efekt a může spolu s částečným omezením spalování zajistit potřebnou limitní úroveň produkce NO<sub>x</sub>. Z větších zařízení se pak může jednat např. o sklárny, které mají dostatečně vysoké emisní limity. Účinnost primárních opatření se ovšem neustále zvyšuje. Napomáhá tomu zejména dokonalejší princip modelování hoření, dávkování paliv a vzduchu a teplotního obrazu. Vývoj primárních opatření se opírá zejména o potlačení negativních vlivů teplotních výkyvů a nesymetrií spalování, díky tomu bude vhodné instalovat tyto metody do nově budovaných zařízení

#### 6.3.2 Sekundární opatření v průmyslu

Hlavní cílovou skupinou pro využití sekundárních opatření snižování NO<sub>x</sub> jsou z důvodu nejtvrdších emisních limitů zdroje s tepelným příkonem větším než 100 MW. U této skupiny

je většině případů vhodné použít metody nekatalytické selektivní redukce. Jedná se totiž především o elektrárny, cementárny a spalovny na energetická pevná paliva a odpady, kde lze požadavek vysoké teploty pro proces redukce snadno dosáhnout. Rozhodujícím faktorem v tomto případě jsou opět pořizovací náklady této metody, které tvoří asi 20 % nákladů spojených s SCR, a také relativně snadné začlenění systému do stávající struktury.

### 6.3.2.1 Energetika

Využití sekundárních opatření v energetice je v České republice frekventovanější než v jiných odvětvích. Energetická strategie ČR do značné míry zahrnuje vývoz elektrické energie a základ její kapacity tvoří bloky na spalování pevných paliv.

Příkladem může být teplárna Strakonice, která při výkonu 214 MW dokázala touto metodou snížit produkci NOx pod 200 mg.m<sub>N</sub><sup>-3</sup> při skluzu NH<sub>3</sub> do 10 mg.m<sub>N</sub><sup>-3</sup> [32]. S cílem vyšší účinnosti redukce zadala v roce 2012 elektrárna Dětmárovice o výkonu 500 MW výběrové řízení na realizaci metody SCR potažmo kombinaci primárních metod a metody SNCR [33]. Metoda SNCR je preferována i u fluidních kotlů K4 a K5 firmy Alpiq Generation s.r.o., která zadala veřejnou zakázku na snížení emisí NOx pod 200 mg.m<sub>N</sub><sup>-3</sup> pomocí kombinace primárních a sekundárních metod v roce 2013 [34].

Přirozeně jednou z mnoha firem reagujících rekonstrukcí zařízení na zpřísnění limitů v roce 2016 je ČEZ a. s., který zadal v roce 2012 veřejnou zakázku na vybudování systému SNCR pro uhelný kotel B22 EPR2 elektrárny Prunéřov. Veřejná zakázka má požadavek garance snížení emisí NOx o 120 mg.m<sub>N</sub><sup>-3</sup> při skluzu čpavku do 10 mg.m<sub>N</sub><sup>-3</sup> u kotle s příkonem více než 400 MW [35]. Požadavek na míru snížení emisí není nijak extrémní, protože na stejném kotli prováděla v letech 2009 - 2011 rekonstrukci i firma Alstom [36]. Toto výběrové řízení dobře ilustruje způsob, jakým provozovatelé reagují na zpřísnování emisních limitů. Z ekonomického hlediska je snaha postupně kombinovat primární metody s metodou SNCR namísto větší jednorázové investice do metody SCR.

V některých zařízeních byly v nedávné době zaváděny primární metody k redukci NOx. Příkladem toho je kotel Tisová K9, kde provedla rekonstrukci dopravy paliva do spalovací komory firma ZPA-RP, a.s. v roce 2009 [37]. Současný stav kotle však nesplňuje přísnější limity a o způsobu jejich dosažení pomocí sekundárních metod není zatím rozhodnuto. Zákon ovšem dává výjimku z plnění emisních limitů těm zařízením, které ukončí svůj provoz do roku 2022 a do té doby nepřesáhne jejich provoz 17500 hodin. Je proto možné, že provozovatelé sáhnou právě k tomuto opatření u zastaralých spaloven, u nichž by bylo zavedení sekundárních metod příliš neekonomické. To je jeden z hlavních důvodů, proč firma ČEZ, a.s. plánuje snížit celkový příkon svých uhelných bloků o 1400 MW, což činí asi 25 % celkového příkonu. [38]

### 6.3.2.2 Výroba cementu

Sekundární opatření jsou nezbytnou součástí cementáren z hlediska dodržení nových emisních limitů. V provozu jsou zařízení využívající jak SNCR tak SCR, kdy obě metody dosahují dostatečného snížení emisí. Častější využití metody SNCR je především odrazem snadného uvedení této metody do provozu a nákladů s ní spojenými.

V letech 1996 - 1997 byly instalovány první dva systémy selektivní nekatalytické redukce s vysokou účinností do cementáren ve Švedsku a následně do další v Německu. U všech byla naměřena dlouhodobá účinnost redukce NOx 80% a úroveň emisí do 200 mg.m<sub>N</sub><sup>-3</sup>. Následně

se začala tato metoda prosazovat i v dalších evropských provozech. Přehled využití různých metod redukce NO<sub>x</sub> v cementárnách v roce 2006 udává tabulka 20. Investiční náklady prvních švédských systémů SNCR byly cca 1,2 milionu EUR, z toho 0,65 milionu EUR byly náklady na instalaci a 0,55 milionu EUR náklady na skladování čpavkové vody. Celkové pořizovací náklady jsou tedy značně ovlivněny místními nařízeními o skladování čpavku. V roce 2004 provedlo německé ministerstvo průmyslu výzkum na 26 cementárnách používajících technologii SNCR a odhalilo průměrné investiční náklady 0,5 - 0,75 milionu EUR a výrobní náklady 0,5 EUR na vyrobenou tunu.

První testy metody SCR v provozu cementáren se odehrály v Rakousku a v Německu v letech 1996 - 2000. Další implementace metody v jednotlivých státech byla možná zejména díky dotacím z oblasti vědy a ekologie. Bylo dosaženo dlouhodobé redukce NO<sub>x</sub> 85 - 95%. Zařazování SCR do odvětví výroby cementu a vápna je problematické z důvodu vysoké prašnosti, která klade vysoké nároky na mechanickou odolnost katalyzátorů. Investiční náklady těchto systémů jsou 4 - 9x vyšší než u metody SNCR a provozní náklady činí asi 1,3 EUR na vyrobenou tunu. Hlavními proměnnými jsou zde výrobní náklady a životnost katalyzátorů [39].

Tabulka 20: Přehled využití metod redukce NO<sub>x</sub> v EU v cementárnách v roce 2006 [39].

Země	Ochlazování	Postupné spalování	SNCR	SCR
Belgie	2		2	
Česká republika			2	
Dánsko			1	
Německo		7	33	1
Řecko		1		
Španělsko		2	7	
Francie	2	7	18	
Irsko		1	2	
Itálie	2	7	16	1
Maďarsko			3	
Nizozemí			1	
Rakousko	3	2	8	
Polsko		9		
Portugalsko	6		4	
Finsko			2	
Švédsko			3	
Spojené království		1	9	
Švýcarsko		1	4	
Turecko	1	2		

### 6.3.2.3 Automobilový průmysl

Dalším odvětvím průmyslu využívajícím selektivní katalytické redukce se stává automobilový průmysl. Po velkých zdrojích znečištění a kotlech v domácnostech se legislativa ochrany ovzduší zaměřuje právě na automobilovou dopravu. Do výroby se tak dostávají vozidla obsahující systém SCR, pro která se následně instalují čerpací stanice na amoniak. Rozšířením této metody tak můžeme očekávat vývoj ve výzkumu katalyzátorů a větší konkurenceschopnost SCR na poli velkých znečišťovatelů.

## **Závěr**

Tato práce je strukturována tak, aby na daném rozsahu vytvářela komplexní pohled na problematiku redukce NOx, stejně jako i na legislativní normy, které si změny v oblasti spalovacích procesů vynucují. Rešerše proto nabízí množství detailních informací k jednotlivým tématům zasazených ovšem do širšího kontextu, součástí jehož jsou i praktické dopady zjištěných skutečností.

Koncepce se nejprve zaměřuje na charakteristiku nejběžnějších polutantů ze skupiny oxidů dusíku a představuje oxid dusnatý a oxid dusičitý jako dva nejzávažnější zástupce, souhrnně označované NOx. Na toto téma navazují mechanismy jejich vzniku, zejména pak ty které probíhají zapříčiněním člověka. Jedná se především o produkci tří typů oxidu dusnatého v průběhu spalovacího procesu.

Legislativní část textu se maximální mírou věnuje rozboru nového zákona o ochraně ovzduší spolu s vyhláškou, která na něj navazuje. Jako nejdůležitější část této normy se přirozeně jeví nové emisní limity znečišťujících látek, které jsou zde z toho důvodu podrobně zpracovány. Čtenáři je předloženo srovnání nového i předchozího zákona a účinek, který budou mít zpřísněné limity v praxi.

Otázkou, která nutně z těchto legislativních změn vyplývá, jsou způsoby redukce oxidů dusíku ve spalínách, jejich efektivita a ekonomičnost. Ze skupiny primárních opatření ke snižování NOx, které jsou zde vyjmenovány, žádné nenabízí dostatečně účinnou odpověď. Zdroje znečištění proto budou muset sáhnout k sekundárním opatřením, reprezentovaným v této práci selektivní nakatalytickou a katalytickou redukcí.

V průběhu minulých dvaceti let procházela selektivní redukce výrazným vývojem a tento trend bude pokračovat jistě i nadále, je proto nelehké činit jakékoli rezolutní závěry ve srovnání obou hlavních metod. Z pohledu autora se však selektivní nekatalytická redukce v kombinaci s primárními opatřeními jeví jako neoptimálnější řešení redukce NOx u největších znečišťovatelů. Metoda SCR na druhou stranu slibuje širší uplatnění v budoucnu.

## **Seznam použité literatury**

- [1] Moore, M. *China considers introducing carbon emission targets* [online]. c2009, poslední revize 20. 4. 2009 [cit. 2013-5-14]. Dostupné z: <http://www.telegraph.co.uk/news/worldnews/asia/china/5187037/China-considers-introducing-carbon-emission-targets.html>.
- [2] RYBÍN, M. *Spalování paliv a hořlavých odpadů v ohništích průmyslových kotlů*. 2. přepracované vyd. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1985. 420 str. ISBN 04-227-85.
- [3] RYBÍN, M. *Vznik kyslíčnicků dusíku NOx při spalování paliv*. 1. vyd. Praha: Ústav pro výzkum a využití paliv, 1977. 87 str.
- [4] HRUŠKA, J., a kol. Účinky kyselého deště na lesní a vodní ekosystémy : 2. vliv depozic síry a dusíku na půdy a lesy. *Živa*. 2009, č. 3, str. 141-146.
- [5] *Oxidy dusíku (NOx/NO2)* [online]. [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: [http://www.irz.cz/repository/latky/oxidy\\_dusiku.pdf](http://www.irz.cz/repository/latky/oxidy_dusiku.pdf).
- [6] *Oxidy dusíku* [online]. c2007, [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: <http://vitejenazemi.cenia.cz/vzduch/index.php?article=130>.
- [7] *Vzduch* [online]. c2007, [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: <http://vitejenazemi.cenia.cz/vzduch/index.php?article=169>.
- [8] HÄBERLE, G., a kol. *Technika životního prostředí pro školu i praxi*. 1. vyd. Praha: Europa Sobotáles, 2003. 336 s. ISBN 80-86706-05-2.
- [9] *Tvorba škodlivin při spalování* [online]. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, Výzkumné energetické centrum, [cit. 2013-05-09]. Dostupné z: <http://vec.vsb.cz/userfiles/pdf/studijni-materialy/tvorba.pdf>.
- [10] GRYCMANOVÁ, M. *Výzkum možnosti aplikace technologie SNCR pro denitrifikaci kotle K4 v Elektrárně Opatovice : Research of possibility for the application of SNCR technology for denitrification in the power boiler K4 Opatovice*. 1. vyd. Ostrava : VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2011, 37 str. ISBN 978-80-248-2437-6.
- [11] IBLER, Z. st., a kol. *Technický průvodce energetika : 1.díl*. 1. vyd. Praha : BEN - technická literatura, 2002. 616 str. ISBN 80-7300-026-1.
- [12] *Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC) : Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách pro celká spalovací zařízení* [online]. Informační portál Ministerstva průmyslu a obchodu. 2010 [cit. 2013-05-14]. Dostupné z: <http://www.ippc.cz/index.php?m=docs&a=getActiveFile&ffid=357>.

[13] VÍDEN, I. *Chemie ovzduší*. 1. vyd. Praha : Vysoká škola chemisko-technologická, 2005. 98 str. ISBN 80-7080-571-4.

[14] *Emise oxidů dusíku u spalovacích procesů a možnosti jejich snižování : Sborník*. 1. vyd. Brno : Dům techniky ČSVTS, 1990, 50 str. ISBN 80-020-0117-6.

[15] Nařízení vlády č. 146/2007 Sb. ze dne 30. května 2007 o emisních limitech a dalších podmínkách provozování spalovacích stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší. In: Sbírka zákonů České republiky 2007, částka 53, str. 1838-1853. Dostupné z: [http://users.fs.cvut.cz/~schwajan/schwarzer\\_soubory/Soubory/zakonik/Nar\\_vlady%20146-2007/146-2007.pdf](http://users.fs.cvut.cz/~schwajan/schwarzer_soubory/Soubory/zakonik/Nar_vlady%20146-2007/146-2007.pdf).

[16] Zákon č. 201/2012 Sb. ze dne 2. května 2012 o ochraně ovzduší. In: Sbírka zákonů České republiky 2012, částka 69, str. 2786-2848. ISSN 1211-1244. Dostupné z: [http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/9F4906381B38F7F6C1257A94002EC4A0/\\$file/Z%C3%A1k.%20%C4%8D.%20201-2012%20o%20ochran%C4%9B%20ovzdu%C5%A1%C3%AD.pdf](http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/9F4906381B38F7F6C1257A94002EC4A0/$file/Z%C3%A1k.%20%C4%8D.%20201-2012%20o%20ochran%C4%9B%20ovzdu%C5%A1%C3%AD.pdf).

[17] Vyhláška č. 415/2012 Sb. ze dne 21. prosince 2012 o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší. In: Sbírka zákonů České republiky 2012, částka 151, str. 5226-5332. Dostupné z: <http://www.mru.cz/files/obsah/000057/415-2012.pdf>.

[18] TRAMBA, D. *Prolomení limitů nic nevyřeší, teplárny totiž přidusí emisní nařízení* [online]. Lidové noviny, 2010 [cit. 2013-05-15]. Dostupné z: [http://byznys.lidovky.cz/prolomeni-limitu-nic-nevyresi-teplarny-totiz-pridusi-emisni-narizeni-1mt-/statni-pokladna.aspx?c=A101208\\_110332\\_statni-pokladna\\_gh](http://byznys.lidovky.cz/prolomeni-limitu-nic-nevyresi-teplarny-totiz-pridusi-emisni-narizeni-1mt-/statni-pokladna.aspx?c=A101208_110332_statni-pokladna_gh).

[19] *ROFA® Technology* [online]. c2012, [cit. 2013-05-12]. Dostupné z: <http://www.nalcomobotec.com/mb/technology/rofa-technology.htm>.

[20] *Solutions for NO<sub>x</sub> Control : ROFA® and Rotamix® Technologies* [online]. Naperville: Nalco Mobotec Global, 2012 [cit. 2013-05-12]. Dostupné z: [http://www.nalcomobotec.com/mb/documents/Brochures/B-1261\\_Folder\\_NOx.pdf](http://www.nalcomobotec.com/mb/documents/Brochures/B-1261_Folder_NOx.pdf).

[21] VEJVODA, J., MACHAČ, P., BURYAN, P. *Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů*. 1. vyd. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany prostředí, 2003. 226 str. ISBN 80-7080-517-X.

[22] NOSKIEVIČ, P. *Spalování uhlí*. 2. vyd. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2002, 62 s. ISBN 80-248-0204-X.

[23] TSUJI, H., a kol. *High temperature air combustion : from energy conservation to pollution reduction*. 1. vyd. CRC Press, 2002. 424 str. ISBN 978-0-8493-1036-2.

- [24] DVOŘÁK, R., a kol. *Zneškodňování NO<sub>x</sub> pomocí katalytické filtrace* [online]. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, Ústav procesního a ekologického inženýrství, 2011 [cit. 2013-05-20]. Dostupný z: <<http://www.odpadoveforum.cz/OF2011/dokumenty/prispevky/056.pdf>>.
- [25] LEE, S., a kol. Characteristics of reducing NO using urea and alkaline additives. *Combustion and flame* [online]. 2005, č. 141, str. 200-203. [cit. 2013-05-20]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com>>.
- [26] JAVED, M. T., IRFAM, N., GIBBS, B. M. Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction. *Journal of environmental management* [online]. 2006, č. 83, str. 251-289. [cit. 2013-05-20]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com>>.
- [27] MI-SOO, S., HEY-SUK, K., DONG-SOON, J. Numerical study on the SNCR application of space-limited industrial boiler. *Applied Thermal Engineering* [online]. 2007, č. 27, str. 2850-2857. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com>>.
- [28] SCHNELLE, K. B., Brown, CH. A. *Air Pollution Control Technology Handbook*. 1. vyd. Florida : CRC Press LLC, 2001. 408 str. ISBN 0-8493-9588-7.
- [29] HECK, R., FARRAUTO, R. *Catalytic air pollution control : commercial technology*. 2. vyd. New York : Wiley, 2002. 391 str. ISBN 0-471-43624-0.
- [30] MAJEWSKY, W. A. *Selective catalytic reduction* [online]. Ecopoint inc., 2005 [cit. 2013-05-22]. Dostupné z: <[http://www.dieselnets.com/tech/cat\\_scr.php](http://www.dieselnets.com/tech/cat_scr.php)>.
- [31] DVOŘÁK, R., a kol. New approach to common removal of dioxins and NO<sub>x</sub> as a contribution to environmental protection. *Journal of Cleaner Production*. 2010, roč. 18, č. 9, str. 881-888.
- [32] *Technologie sekundárního snížení emisí NO<sub>x</sub> pro kotle K1 a K2 v teplárně Strakonice* [online]. Allforpower [cit. 2013-05-10]. Dostupné z <[http://www.allforpower.cz/UserFiles/files/2011/orgrez\\_IC\\_AFP\\_1\\_2013-2.pdf](http://www.allforpower.cz/UserFiles/files/2011/orgrez_IC_AFP_1_2013-2.pdf)>.
- [33] *Elektrárna Dětmarovice* [online]. ČEZ, a.s., 2013 [cit. 2013-05-10]. Dostupné z: <<http://www.cez.cz/cs/vyroba-elektriny/uhelne-elektrarny/cr/detmarovice.html>>.
- [34] *Snížení emisí NO<sub>x</sub> na fluidních kotlích K4 a K5 - Alpiq Generation (CZ) s.r.o.* [online]. Kladno : Alpiq Generation (CZ) s.r.o., 2013 [cit. 2013-05-22]. Dostupné z: <<https://www.vhodne-uverejneni.cz/zakazka/snizeni-emisi-nox-na-fluidnich-kotlich-k4-a-k5-alpiq-generation-cz-s-r-o>>.

[35] *Selektivní nekatalytická redukce NOx na B22 v EPR2 - IT-90-18-00510* [online]. ČEZ, a.s., 2012 [cit 2013-05-22]. Dostupné z: <<http://www.v-zakazky.cz/selektivni-nekatalyticka-redukce-nox-na-b22-v-epr2-it-90-18-00510-cez-a-s-archivid-17532.html>>.

[36] *Thermal services product line : reference 2001-2011* [online]. Alstom, 2011 [cit 2013-05-22]. Dostupné z: <[http://www.alstom.com/Global/Czech%20Republic/Resources/Documents/Seznam%20referenc%C3%AD%20-%20Thermal%20Services%20Product%20Line%20\(new\).pdf](http://www.alstom.com/Global/Czech%20Republic/Resources/Documents/Seznam%20referenc%C3%AD%20-%20Thermal%20Services%20Product%20Line%20(new).pdf)>.

[37] *Zakázky realizované ve firmě ČEZ, a.s. - ETI* [online]. ZPA-RP a.s., 2012 [cit. 2013-05-22]. Dostupné z: <<http://www.zpa-rp.cz/reference/cez.html>>.

[38] *Program ekologizace* [online]. ČEZ, a.s., 2013 [cit 2013-05-23]. Dostupné z: <<http://www.cez.cz/cs/odpovedna-firma/zivotni-prostredi/programy-snizovani-zateze-zp/snizovani-znecistení-ovzduší/program-ekologizace.html>>.

[39] *Průmyslová odvětví výroby cementu, vápna a oxidu hořečnatého : referenční dokument o nejlepších dostupných technikách* [online]. Evropská komise, 2010 [cit 2013-05-23]. Dostupné z: <<http://www.svcement.cz/images/stories/bref/bref-cz.pdf>>.